



Universidad
Politécnica
de Cartagena



industriales
etsii UPCT

Estudio y comparación de cauchos reciclados y artificiales

Titulación: Ingeniería Técnica Industrial, Esp. Química Industrial.

Intensificación: Ingeniería Ambiental

Alumno/a: M^a del Carmen Tomás Balsas

Director/a/s: Joaquín Serrano Aniorte

Cartagena, 14 de Marzo de 2014

Estudio y comparación de cauchos reciclados y artificiales



AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todos aquellos que de alguna manera me han ayudado durante estos años y han hecho posible este proyecto llegue a su fin.

En primer lugar, al Dr. Joaquín Serrano Aniorte, por concederme la oportunidad de realizar este trabajo bajo su dirección, por inestimable ayuda, apoyo y colaboración.

Al Dr. Alberto Alcolea del Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica de la UPCT de Cartagena por facilitar las imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión, por la ayuda prestada con los ensayos de FTIR y el apoyo prestado en la interpretación de los resultados.

A D. Alejandro Arribas Agüero de R&D Department, del Cetec por haber facilitado su interpretación sobre aditivos y comportamientos de materiales.

A D. Sergio Cano Aroca. Director de Producción de R.N.C. por el aporte de muestras y colaboración en problemática de productos.

Quiero agradecer a mis padres, hermana, tíos, y Antonio su apoyo y sus palabras de ánimo. Sin su ayuda no sería posible culminar este trabajo. Quisiera dedicar este proyecto a Antonio, cuyo esfuerzo, ayuda y transmisión de conocimientos ha hecho posible que yo haya llegado hasta aquí.

Índice

1.- INTRODUCCIÓN	13
1.1.Reducir.....	13
1.2.Reutilizar.....	14
1.3. Reciclar	14
2.- ANTECEDENTES.....	16
2.1. Obtención del caucho sintético	19
2.1.1. Obtención del SBR mediante síntesis de monómeros.	19
2.1.2. Obtención del SBR de NFU	20
2.1.2.1. Proceso Primario (Trituración).....	21
2.1.2.2. Proceso Secundario.....	22
2.1.2.3. Proceso Terciario (granulación o molienda.....	22
2.1.2.4. Separación de acero y las fibras textiles.....	22
2.1.2.5. Procesos alternativos.....	22
2.1.3. Obtención de SBR mediante regeneración.....	22
2.1.4. Obtención del EPDM.....	24
2.1.4.1. Estructura y síntesis química.....	25
2.1.4.2. Propiedades y características.....	26
2.1.4.3. Procesos de fabricación.....	27
2.1.4.4. Productores.....	30
2.1.4.5. Características de fabricación.....	30
2.2. Tipos de elastómeros	33
2.2.1. Cauchos naturales (NR)	33
2.2.2. Diferentes Cauchos Sintéticos que podemos encontrar.....	31
2.2.2.1. Estireno-Butadieno. SBR.....	32
2.2.2.2. Polibutadieno (BR).....	32
2.2.2.3. Isopreno o Metilbutadieno.....	32
2.2.2.4. Etil-propileno-dieno (EPM-EPDM).....	32
2.2.2.5. Policloropreno (neopreno).....	33
2.2.2.6. Caucho Fluorados (CFM-FXM).....	33
2.2.2.7. Cauchos de silicona (Q).....	34
2.2.2.8. Cauchos de nitrilo (NBR).....	34
2.2.2.9. Termoplásticos.....	34
2.2.3. Proceso de polimerización	36
2.2.3.1. Polimerización por pasos.....	35
2.2.3.2. Polimerización en cadena.....	35
2.3. Propiedades de los elastómeros.....	36
2.3.1. Propiedades de aplicación según la estructura de los elastómeros.....	37
2.3.1.1. Estructura de los polímeros.....	37
2.3.1.2. Estructura física del polímero.....	38
2.4. Utilización de elastómeros.....	41
2.4.1. Aplicaciones principales del EPDM.....	41
2.4.1.1. Vehículos.....	41
2.4.1.2. Sellado de puertas de cámaras frigoríficas.....	42
2.4.1.3. Equipos de seguridad.....	42

2.4.1.4. Aislamiento de cables.....	43
2.4.1.5. Impermeabilización de techos.....	43
2.4.1.6. Estaques.....	43
2.4.1.7. EPDM como pavimento de seguridad.....	44
2.4.2. Aplicación del SBR como neumáticos enteros.....	45
2.4.2.1. Arrecifes artificiales.....	45
2.4.2.2. Pistas provisionales.....	45
2.4.2.3. Barreras acústicas.....	45
2.4.2.4. Balas de neumáticos.....	46
2.4.3. Aplicación del SBR como neumáticos triturados.....	47
2.4.3.1. Rellenos ligeros.....	47
2.4.3.2. Campos de hierba artificial.....	47
2.4.3.3. Pistas de atletismos.....	48
2.4.3.4. Usos ornamentales.....	49
2.4.3.5. Modificación de propiedades de betunes y mezclas bituminosas para la construcción de carreteras.....	49
2.4.3.6. Colchonetas para animales.....	50
2.4.3.7. Pavimento de seguridad.....	52
2.4.3.8. Guardarrailes de caucho.....	52
2.4.3.9. Capa drenante en vertederos.....	52
2.4.3.10. Sistema de drenaje en carreteras.....	53
2.4.3.11. Calzado.....	53
2.4.3.12. Equipamientos viales y ferroviarios.....	53
2.5. Antecedentes en la utilización de elastómeros en áreas infantiles.....	56
2.5.1. Exigencias a cumplir por los pavimentos continuos de caucho.....	57
2.5.2. Losetas absorbentes de impactos. Pavimentos de caucho antiácidas.....	59
2.5.2.1. Requisitos generales.....	59
2.5.2.2. Requisitos especiales.....	59
2.5.3. Amasado “in situ”.....	60
2.5.3.1. Pasos previos.....	60
2.5.3.2. Preparación de la superficie.....	61
2.5.3.3. Instalación de la Base Elástica.....	61
2.5.3.4. Instalación de la Capa Exterior Decorativa.....	61
2.5.4. Cumplimiento administrativo:.....	62
3. Técnicas experimentales.....	65
3.1. Preparación de muestras:.....	65
3.2. Microscopia electrónica de barrido.....	67
3.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	68
3.3.1. Métodos de medición.....	68
3.3.2. Curvas DSC.....	69
3.3.3. Aplicaciones.....	69
3.3.3.1. Análisis morfológico de los materiales.....	69
3.3.3.2. Estudio de cristales líquidos.....	70
3.3.3.3. Estabilidad de una muestra.....	70
3.3.3.4. Industria farmacéutica.....	70
3.3.3.5. Investigación alimentaria.....	71
3.3.3.6. Estudio de los procesos biológicos.....	71
3.3.3.7. Estudios del EPDM.....	71
3.4. Análisis Termogravimétrico (ATG).....	73
3.4.1. Análisis de negro de carbono en elastómeros por TGA.....	74

3.4.2. Análisis de negro de carbono en SBR (elastómeros con diferentes grados de reticulación)	74
3.5. Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X de dispersión de longitud de onda	78
3.5.1. Técnicas espectroscópicas de rayos X	78
4.- Resultados	79
4.1. Microscopia electrónica de barrido	79
4.2. Análisis Termogravimétrico (TGA)	81
4.2.1. Análisis específico:	83
4.2.2. Análisis de la cristalinidad del polímero:	83
4.2.3. Análisis en el SBR según el modelo :	84
4.3. Gravimetría de barrido diferencial (GBD)	86
4.3.1. Evaluación de Tg (Transición vítrea)	89
4.3.2. Cambio de la transición vítrea en la vulcanización	90
4.4. Espectrometría de fluorescencia de rayos x de dispersión de longitud de onda	92
4.4.1. Si (sílice: SiO ₂)	93
4.4.2. Si: Feldespato y nefelina sienita-(SiO ₂)	93
4.4.3. C: negro carbón (Colorantes Negros)	93
4.4.4. Ca: Carbonato cálcico (CaCO ₃)	94
4.4.5. Ti (TiO ₂)	96
4.4.6. Otros aditivos	96
5.- Conclusiones	97
6.- Legislación y especificaciones técnicas	99
6.1. Norma EN 1177:2008	99
6.2. Norma UNE-EN 12597:2001	99
6.3. Norma UNE-ISO 5470-2	102
6.4. Norma UNE-EN 14836:2006	106
6.5. Boletín Oficial de la Junta de Andalucía	107
6.6. Normativa legal para la gestión de NFU	108
6.7. Condiciones técnicas de las instalaciones de almacenamiento de neumáticos fuera de uso (NFU)	112
6.8. Normativa de la UEFA	124
6.8.1. Cumplimiento de la UEFA	125
7. Bibliografía	131

Resumen:

En el presente trabajo se recoge la problemática de los neumáticos fuera de uso (NFU), previo estudio de su composición, así como las más importantes formas actuales



Fig 1: Pavimento de seguridad de un área infantil

de tratamiento y aprovechamiento. Concretamente nos centramos en los triturados, reutilizables en pavimentos de suelo continuo o en losetas bajo la forma de SBR, y su comparación con un caucho sintético denominado EPDM en cuanto a la abrasión y otras pruebas de desgaste.

La diferencia de precio entre ambos materiales es considerable; el caucho sintético (EPDM) es como mínimo tres veces más caro que el triturado de neumático*, y suele ser el elegido para suelos de zonas de recreo, parques infantiles, patios de guarderías, etc, debido a su mayor resistencia y durabilidad,

especialmente en climas cálidos.

Probablemente podamos encontrar una explicación analítica a la diferencia de resistencia, o al menos formular alguna hipótesis que la justifique y si fuera posible alguna posible solución.

La valorización energética del neumático usado presenta, como mínimo, serias dudas acerca de su impacto ambiental, o al menos de la forma que se suele realizar en la actualidad, por lo que iniciativas que permitan el aprovechamiento de una forma distinta y a ser posible económica y en grandes cantidades en sectores en crecimiento como es el del ocio infantil puede suponer una reducción considerable de emisiones o de vertidos al medioambiente.

*SBR (0.40-0.80 €/kg) y EPDM (1.40-1.70 €/Kg) según colores. Equipamiento para el Entorno Urbano. Año 2014

Con el fin del mejorar los productos (SBR y EPDM) que se emplean en la ejecución de áreas infantiles; donde se han presentado problemas en cuanto al aseguramiento de la calidad; y por tanto su buen mantenimiento. Vamos a aplicar técnicas analíticas, tales como Microscopia electrónica, Análisis termogravimétrico (TGA), Gravimetría diferencial (GBD) y Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X de dispersión de longitud de onda (RFX), para establecer las propiedades de las mezclas; y su posible extrapolación a la mejora de las mismas.

Los resultados obtenidos permitirán establecer un vínculo entre con las propiedades mecánicas y térmicas, en particular como varía con la composición de los diferentes compuestos.

1.- INTRODUCCIÓN

En España se generan unas 250.000 toneladas al año de neumáticos fuera de uso que se gestiona de la siguiente manera¹:

- El 11,1 por 100 se destina a recauchutado.
- El 1,5 por 100 a reciclaje.
- El 4,6 por 100 a valorización energética en cinco plantas cementeras autorizadas
- el 82,8 por 100 (que es la mayor parte); a vertido, abandono o depósito en vertedero, como ocurre en la mayoría de los países europeos.

Hay que tener en cuenta, además, que se estima entre tres y cinco millones de toneladas las que ya existen de estos neumáticos acumulados y almacenados, "stock" histórico que también hay que gestionar.

Las montañas de neumáticos forman arrecifes donde la proliferación de roedores, insectos y otros animales dañinos constituye un problema añadido. La reproducción de ciertos mosquitos, que transmiten por picadura fiebres y encefalitis, llega a ser 4.000 veces mayor en el agua estancada de un neumático¹ que en la naturaleza.

Deshacerse de forma limpia de los neumáticos inservibles no es nada fácil. La quema directa de este tipo de residuos, por ejemplo, provoca la emisión a la atmósfera de gases y partículas nocivas. Y como la combustión en hornos de alta calidad que garanticen un mínimo de emisiones resulta muy cara, año tras año, toneladas de neumáticos acaban sus días abandonados en campos y cunetas, o almacenados en vertederos.

Además del impacto visual y el espacio que ocupan las pilas de goma y caucho, la degradación química parcial que sufren los neumáticos -mayor o menor, dependiendo de las condiciones de almacenamiento- hacen de los *cementerios de ruedas* lugares cuando menos poco seguros. Mucho mayor, por supuesto, es el impacto ambiental de los neumáticos que acaban en el campo o en vertederos incontrolados, verdaderos focos de contaminación. Por no hablar del derroche que supone no aprovechar un material en cuya fabricación se invirtieron ingentes cantidades de energía: para fabricar una rueda de camión hace falta medio barril de petróleo.

El PNNFU 2001-2006, aprobado en octubre de 2001, pretendía acabar con el vertido de neumáticos aplicando las famosas *tres erres* del reciclado: **reducir, reutilizar y reciclar**.

1.1.Reducir

Como nuestra seguridad al volante depende en gran medida de su estado, el recambio de un neumático gastado por otro nuevo resulta inevitable. Sin embargo, los neumáticos durarán mucho más si controlamos regularmente la presión y alineación

¹ FER (Federación española del reciclaje) Año 2012

de las ruedas y no conducimos de forma agresiva. Salir de un semáforo *quemando rueda* o frenar bruscamente disminuye, considerablemente, su vida útil -entre 35.000 y 40.000 kilómetros-. Si, además, los fabricantes incorporaran la tecnología actualmente disponible para hacer neumáticos más resistentes al rodamiento, en sólo cinco años podría reducirse en un 5% el peso de este tipo de residuos.

1.2.Reutilizar

Reutilizar los neumáticos es posible desde hace años gracias al recauchutado, proceso que consiste en sustituir la vieja banda de rodadura por otra nueva. Los neumáticos recauchutados son de calidad similar a los nuevos y más baratos, y su consumo es habitual en países como Dinamarca, Holanda y Alemania. Aunque es una opción que nunca ha gozado de la confianza de los conductores españoles y, en los últimos años, los fabricantes han optado por neumáticos de larga duración no recauchutables, el PNNFU² prevé que la homologación obligatoria de las empresas del ramo aumente las garantías de esta actividad.

Por lo tanto en España se ha desarrollado la actividad del recauchutado desde hace 67 años en empresas tales como “Recauchutados Mesas S.A.”; que vende sus productos en todo el ámbito nacional y parte de Europa.

1.3. Reciclar

Las posibilidades en el reciclaje de neumáticos son de lo más variopintas. Con los neumáticos enteros se construyen arrecifes artificiales, puertos, refuerzos de taludes y muros de contención.

Una vez troceados y granulados, los restos de neumáticos sirven para usos tan diversos como la construcción de pistas deportivas, vías o revestimientos de pavimentos; la fabricación de moquetas, calzado, zapatas para frenos y material deportivo.

Las carreteras cuyo asfalto contiene caucho reciclado como aditivo son hasta cinco veces más resistentes y de mejor adherencia. Y cada día se descubren nuevas utilidades para los neumáticos gastados. El Instituto de Acústica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), por ejemplo, ha desarrollado un proyecto para la utilización del caucho procedente de neumáticos en pantallas acústicas.

Los neumáticos nuevos incorporan un máximo de un 5% de goma reciclada, cantidad que podría aumentarse sin dificultad hasta valores del 30%, con el consiguiente ahorro energético: para producir un kilo de caucho virgen se necesita invertir casi tres veces más energía que para la producción de un kilo de goma reciclada. El aprovechamiento directo de la energía contenida en los neumáticos puede hacerse mediante incineración o a través de la fabricación de un combustible especial llamado

² Plan nacional de neumáticos fuera de uso (PNFU). Año 2012

precisamente Combustible Derivado del Neumático o CND (TDF en inglés). Pero es una opción que el PNNFU autoriza sólo cuando sea imposible otro tratamiento^[20].

Teniendo en cuenta que se han recogido para su reciclado más de 50.000 toneladas de neumáticos durante 2012 en España, lo que ha permitido que se dejen de emitir 218.000 toneladas de CO₂ a la atmósfera y que se ahorren 70 millones de litros de petróleo.

Por todo lo anteriormente expuesto, utilizaremos el SBR obtenido a partir NFU en todas las aplicaciones de obra. He intentaremos mejorar sus propiedades. En comparación con el EPDM como producto virgen.

En cuanto al EPDM, es un elastómero con máxima resistencia al deterioro a la intemperie y a la temperatura, resiste exposición al exterior en forma continua en climas extremos, altamente resistente al ozono. Presenta máxima resistencia a los solventes oxigenados como cetonas, alcoholes, aldehídos, éteres y ésteres.

2.- ANTECEDENTES

Los polímeros, también conocidos como macromoléculas, están compuestos por un gran número de unidades moleculares unidas entre sí a través de enlaces covalentes. Son representados mayormente por compuestos orgánicos que contienen carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, halógenos, etc. Ejemplos de polímeros naturales se encuentran en las proteínas, los carbohidratos, los ácidos nucleicos, y las fibras como puede ser la madera, el algodón, la lana y la seda, entre otros ejemplos.

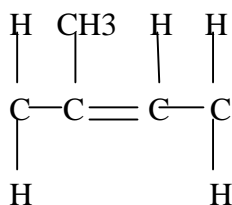
En la vida cotidiana se utilizan más los polímeros sintéticos, los cuales son sintetizados químicamente a partir de derivados petroquímicos. Los de uso más común son los plásticos entre los que se encuentran el polietileno, el acrílico (polimetacrilato de metilo), el poliestireno, el policloruro de vinilo, etc.

Dentro de los polímeros existe un grupo con propiedades muy particulares denominados elastómeros o cauchos. Lo que diferencia a los elastómeros de los otros polímeros, como ser los plásticos o las fibras, es que sus cadenas moleculares tienen una configuración irregular y aleatoria, son más flexibles y las interacciones entre ellas son mucho más débiles.

Los elastómeros o cauchos son materiales poliméricos cuyas dimensiones pueden variar mucho si son sometidos a tensiones mecánicas, volviendo a sus dimensiones originales (o casi) cuando las tensiones cesan.

El Caucho natural (cis-poliisopreno), se extrae comercialmente a partir del látex del árbol *Hevea brasiliensis*, que se cultiva en plantaciones de regiones tropicales del sudeste asiático. Es un fluido lechoso denominado latex. La estructura de la goma natural es principalmente cis-poli(1,4-isopreno), un polímero de cadena larga, mezclado con pequeñas cantidades de proteínas, lípidos, sales inorgánicas además de otros componentes.

Unidad estructural repetitiva del caucho natural:



Cis poli(1,4-isopreno)

El **caucho estireno-butadieno**, frecuentemente abreviado SBR (del inglés *Styrene-Butadiene Rubber*) es un elastómero sintético obtenido mediante la polimerización de una mezcla de estireno y de butadieno. Es el caucho sintético con mayor volumen de producción mundial. Su principal aplicación es en la fabricación de neumáticos.

Una de las ventajas era que su producción tenía una muy buena relación costo-utilidad. El caucho sintético fue usado para disminuir el consumo de las fuentes naturales de caucho, especialmente en el área de la fabricación de neumáticos, que en ese momento aún consistían de caucho sólido. Otros países comenzaron a copiar los esfuerzos y a la década siguiente, muchas naciones desarrolladas estaban en el negocio de la creación del SBR para ser usado en una variedad de productos.

El procesado del SBR es inferior al de NR (caucho natural). También es inferior en la resistencia a la tracción y a la rotura, adherencia y calentamiento interno.

- SBR es superior en permeabilidad, envejecimiento y resistencia al calor y al desgaste.
- La vulcanización de SBR requiere menos azufre, pero necesita más acelerador.
- Para uso en neumáticos, el SBR es mejor para vehículos de pasajeros, mientras que el NR es preferible para todoterrenos y autobuses.

Veremos que debido, a que el SBR (estireno butadieno) es un elastómero que se puede obtener también de neumáticos fuera de uso (NFU). Se procederá a la valorización del material por separación de sus componentes (caucho, acero y textil); mediante separación y trituración obteniendo el SBR del que estudiaremos su composición y propiedades; con el fin de mejorarlas.

Los neumáticos se componen esencialmente de caucho sintético o natural, negro de carbono, óxido de Zinc, acero, material textil y otros aditivos. La tabla 2 y 3 proporciona un listado de las sustancias contenidas en los neumáticos utilizados en diferentes tipos de vehículos.

Material	Turismo %	Camión/autobús %
Caucho/Elastómero	48	43
Negro de carbono	22	21
Metal	15	27
Textil	5	-
Oxido de Zinc	1	2
Azufre	1	1
Aditivos	8	6

Tabla 1: Composición de los neumáticos en la UE.

Elemento/Compuesto	Contenido (%)
C	70
Fe	16
H	7
O	4
Oxido de Zn	1
S	1
N ₂	0.5
Ácido esteárico	0.3
Halógenos	0.1
Ligandos cupríferos	200 mg/Kg
Cd	10 mg/Kg
Cr	90 mg/Kg
Ni	80 mg/Kg

TABLA 2: Composición Química de los neumáticos usados.

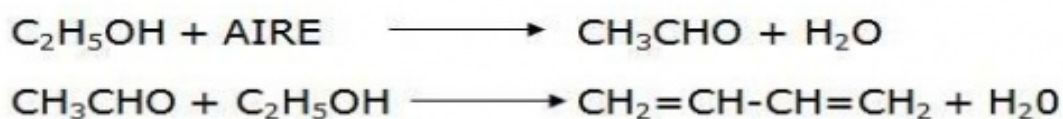
2.1. Obtención del caucho sintético

Su desarrollo fue motivado por las Guerras Mundiales, Japón frena el comercio de caucho natural a Estados Unidos desde Asia, lo que provocó la búsqueda de alternativas.

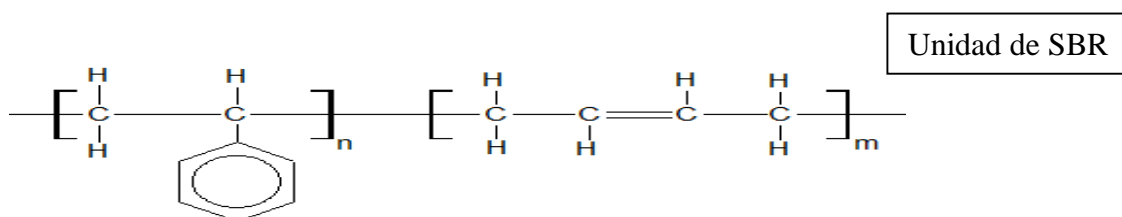
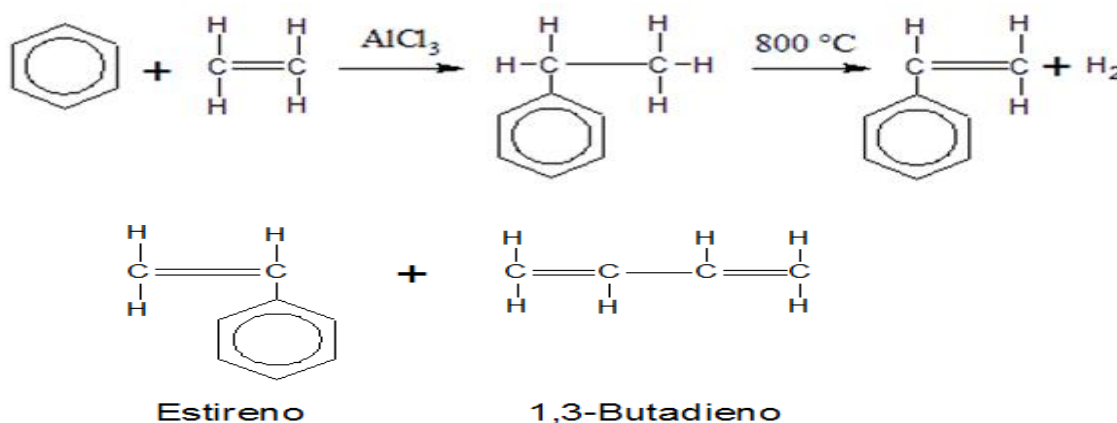
2.1.1. Obtención del SBR mediante síntesis de monómeros.

El SBR es un copolímero de butadieno-estireno; se considera el caucho sintético más importante. Se encuentra en los neumáticos de automóviles junto al caucho natural. La resistencia al aceite, al envejecimiento, el ozono; es ligeramente mejor que la del caucho natural. Sus componentes son el butadieno y el estireno.

Para obtener butadieno, lo primero que se produce es una oxidación catalítica del alcohol a acetaldehído, dicha reacción se lleva a cabo en el primer reactor del proceso y en el segundo reactor, reacciona el acetaldehído, obtenido en el primer reactor, con más alcohol en presencia de un catalizador para formar butadieno.



El estireno se prepara a partir de benceno y acetileno mediante la reacción de Friedel-Crafts. El etilbenceno obtenido se deshidrogena por su mezcla con vapor a 800°C en presencia de un catalizador de bauxita.



Teniendo en cuenta el proceso anterior; una de las técnicas para producir el caucho SBR será la técnica de polimerización en emulsión, a una temperatura de 50°C. Según esta técnica, se añade jabón al agua que actúa como emulsionante. Después el estireno y el butadieno emulsionan por agitación en medio acuoso. Seguidamente se adicionan los iniciadores de polimerización (sulfoxilato de sodio) comenzando este proceso. El producto de la reacción es un látex. A este látex se le añade un antioxidante (hidróxido de p-mentano) que sirve para estabilizar el polímero contra la oxidación hasta su utilización final. Se coagula por adición de ácido sulfúrico, también puede utilizarse salmuera o sulfato de aluminio. Se seca, se comprime y se embala.

2.1.2. Obtención del SBR de NFU

Podemos estructurar el proceso de obtención en cinco grandes apartados:

2.1.2.1. Proceso primario (Trituración)

Los neumáticos enteros mediante una cinta transportadora o mediante una pala o un pulpo se introducen en la trituradora primaria que generalmente consta de un conjunto formado por dos o más árboles de cuchillas paralelos que giran en sentido contrario.

La maquinaria está provista de un dispositivo que detecta las sobrecargas e invierte el sentido de giro de las cuchillas para hacer retroceder al neumático.

Dependiendo de la separación de las cuchillas de los árboles y de una rejilla que se coloca bajo los mismos, se puede determinar el tamaño de los trozos de neumático que se quieran obtener, siendo estos en general de esta primera trituración trozos y tiras de un tamaño comprendido entre 10 y 30 cm los que se obtienen.



Fig 2: Pulpo para transporte de neumáticos

2.1.2.2. Proceso secundario (Trituración secundaria)

Existen diversos tipos de trituradores secundarios alguno capaces de reducir el tamaño de los trozos obtenidos en la trituración primaria en tamaños que van de 40 mm a 0.1 mm de caucho a la vez que se obtiene gran parte de la separación del acero del textil.

2.1.2.3. Proceso terciario (granulación o molienda)

El material de caucho que no se ha separado para su comercialización en el proceso secundario se introduce bien en un granulador donde se consiguen tamaños comprendidos entre 0.1 y 10 mm o bien en un molino directamente para obtener polvo de caucho de tamaño inferior a 0,8 mm.

2.1.2.4. Separación del acero y las fibras textiles

La separación de las fibras textiles y del acero se produce en todos los procesos de trituración, granulación y molienda, el acero se retira mediante separadores magnéticos y la separación de las fibras se consigue aprovechando su textura y su ligereza. Un dispositivo empleado es la cinta balística, que consiste en una cinta transportadora dotada con un movimiento de vibración perpendicular al desplazamiento del material que combinado con una inclinación adecuada permite que el material más liviano (la fibra) se separe de los mas pesados (acero y caucho). También se pueden emplear mesas o bandejas vibratorias que combinan la separación del caucho por tamizado con dispositivos fluidodinámicos basados en corrientes de aire o ciclones.

2.1.2.5. Procesos alternativos.

El caucho de NFU se puede obtener también por criogenización. La molienda con criogenización se basa en la reducción de la temperatura del material para conseguir su fragilización. Se suele emplear el producto obtenido en la trituración primaria que se introduce en una cámara cilíndrica en presencia de nitrógeno líquido por la que se desplaza el material en sentido contrario al del Nitrógeno.

La temperatura de criogenización se alcanza a los -60°C. A esta temperatura, los trozos de neumáticos se pueden moler en molinos de martillos o de bolas obteniéndose así distintos tamaños de gránulos y de polvo de caucho. Las características del caucho resultante en comparación con el caucho obtenido a temperatura ambiente es básicamente que las caras de fractura de las partículas de gránulos y polvo que se obtienen son lisas y consecuentemente con una menor superficie específica lo cual no representa ninguna ventaja para las mezclas con betún sino todo lo contrario.

2.1.3. Obtención de SBR mediante regeneración.

Estas tecnologías se proponen mejorar las propiedades del caucho mediante la desvulcanización, recuperación del caucho (reclaiming), modificación superficial, modificación biológica.

Los procesos de desvulcanización se pueden clasificar en dos grandes grupos; Procesos físicos; la desvulcanización se produce con la ayuda de una fuente de energía externa. Se encuentran los procesos mecánicos, termo-mecánicos, criomecánicos, microondas y ultrasónicos.

Los Procesos químicos; son los más empleados por las industrias. Los agentes químicos empleados son generalmente disulfuros o mercaptans orgánicos empleados durante un trabajo mecánico a elevada temperatura, también encontramos agentes inorgánicos y otro tipo de procesos como puede ser la catálisis por transferencia de fase (PTC) ^[16].

Según esta clasificación se desarrollan a continuación algunos de los procedimientos mencionados:

a) Desvulcanización química;

Se emplean agentes químicos que rompen los enlaces para eliminar el azufre del enlace químico entrecruzado. La reacción tiene lugar con el azufre para evitar la formación de enlaces S-S. Un reciente estudio realizado por M. Kojima emplea CO supercrítico (en presencia de disulfuro de difenilo como reactivo de la desvulcanización) para la desvulcanización del caucho natural vulcanizado con varios contenidos de negro de carbono.

b) Desvulcanización térmica

Calentamiento del polvo de caucho a una elevada temperatura sin la presencia de agentes químicos. Empleado en los primeros métodos de recuperación y solamente es viable con el caucho natural. También se incluye la desvulcanización por microondas (es en esencia un proceso térmico) donde el movimiento de las moléculas provocado por la energía de microondas eleva entrecruzamientos se abren y la viscosidad se reduce.

c) Desvulcanización termo-mecánica

Se emplean extrusoras que calientan el polvo. Un estudio emplea una extrusora durante un periodo corto de tiempo produciendo una masa viscosa que es mezclada con el compuesto virgen. Se obtuvo un aumento de la fracción sólida y una disminución sustancial del número medio de entrecruzamientos.

d) Desvulcanización termo-química

Es un proceso básicamente de recuperación pero no emplea bases o ácidos normalizados. Se lleva a cabo en una autoclave en seco o con vapor. Las temperaturas empleadas se encuentran en un rango de 150-190°C durante un tiempo dado, después del cual se extrae la masa ablandada y se lamina en un molino de 2 rollos ^[18].

e) Desvulcanización ultrasónica

Este proceso continuo permite reciclar el caucho en ausencia de agentes químicos. En ciertas condiciones de presión y temperatura, las ondas ultrasónicas pueden romper el enlace químico entrecruzado del azufre en el caucho produciendo la desvulcanización, con alguna degradación de la cadena principal. La consecuencia más deseable del proceso es que el caucho tratado por ultrasonidos se pueda reprocesar y revulcanizar de manera similar a los elastómeros no vulcanizados.

2.1.4. Obtención del EPDM

Los cauchos y elastómeros de etileno-propileno (también llamados EPM y EPDM) son unos de los cauchos sintéticos más usados y de mayor crecimiento para propósitos generales y específicos. Las tecnologías de polimerización y catálisis, hoy en uso, permiten diseñar polímeros para satisfacer la demanda de aplicaciones específicas y de procesamiento. La versatilidad en el diseño del polímero ha permitido el amplio uso en juntas de hermeticidad para autos, burletes para vidrio, mangueras para radiador, jardín y riego, tubos, cinturones, aislante eléctrico, membranas para techos, modificador de impacto en plásticos, vulcanizado de termoplásticos y aditivos para aceite de motor.

Es un caucho de muy reciente historia, pues su origen data de 1961, cuando el profesor K. Ziegler polimerizó las olefinas y oleínas de alto peso molecular. Sin embargo, el polímero inicial de etileno-propileno no pudo salir al mercado hasta el año 1964, fecha en que descubrió el mismo profesor cómo reticulaba el elastómero con una aportación de azufre (4%) e incorporación de un tercer monómero, y adquiriría el compuesto propiedades visco-elásticas.

El caucho de etileno-propileno-dieno o EPDM (Etileno-Propileno-Dieno tipo M ASTM) es un termopolímero elastómero que tiene buena resistencia a la abrasión y al desgaste. La composición de este material contiene entre un 45% y un 75% de etileno, siendo en general más resistente cuanto mayor sea este porcentaje.

Tiene buenas propiedades como aislamiento eléctrico, una resistencia muy buena a los agentes atmosféricos, ácidos y álcalis, y a los productos químicos en general, siendo susceptible a ataque por aceites y petróleos. La temperatura de trabajo oscila entre los -40 y los 140 °C.

Se obtiene como un tercer monómero, y resulta especialmente útil para el sellado de líquidos hidráulicos de éster fosfatado, y en sistemas de frenado que utilicen líquidos con base de glicol. También se utiliza en el sellado de juntas en los automóviles, y como lámina impermeabilizante de cubiertas en la edificación.

2.1.4.1 Estructura y síntesis química

Los cauchos de etileno-propileno ^[22] son sintetizados tanto en bloques o a partir de monómeros como los polímeros termoplásticos polipropileno y polietileno. El etileno y el propileno son combinados al azar para producir polímeros elásticos y estables. Una amplia familia de elastómeros de etileno-propileno pueden ser producidos alcanzando desde estructuras amorfas no cristalinas hasta semi-cristalinas dependiendo de la composición del polímero y de cómo son combinados. Estos polímeros también son producidos en un amplio rango de viscosidades Mooney (o pesos moleculares).

El etileno y el propileno se combinan para formar un polímero de cadena carbonada saturada, químicamente estable generando una excelente resistencia al calor, a la oxidación, al ozono, y a la intemperie. Un tercer monómero “dieno” no conjugado puede ser terpolimerizado de forma controlada para mantener la cadena saturada y una zona reactiva no saturada a un lado de la cadena principal susceptible de sufrir vulcanización o modificación química del polímero. Los terpolímeros son denominados EPDM (etileno-propileno-dieno con la M haciendo referencia a la estructura de cadena saturada). El copolímero etileno-propileno se denomina EPM.

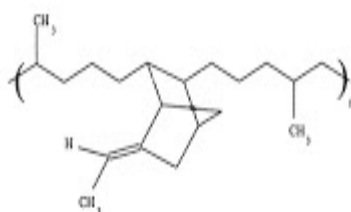


Fig 3: Estructura química del EPDM con ENB

Entre los tipos de EPDM hay dos clases de terpolímero comúnmente utilizados, principalmente el etiliden norboneno (ENB) seguido de dicitlopentadieno (DCPD). Cada dieno se incorpora con una diferente tendencia para introducir una larga cadena ramificada o polímeros con cadenas laterales que influyen en el procesado y el grado de curado por vulcanización con azufre o peróxido. Una diferencia importante que introduce el dieno es la posibilidad de un centro reactivo propicio para la vulcanización con azufre a diferencia del EPM que no puede ser vulcanizado con azufre por carecer de insaturaciones en su cadena carbonada.

Dieno	Curado	Propiedades obtenidas	Cadenas largas ramificadas
ENB	Rápido y alto grado de curado	Buena resistencia a la tracción y compresión	De media a baja
DCPD	Lento curado con azufre	Buena resistencia a la compresión	Elevada

Tabla 3: Comparación según el butadieno utilizado

Otro tercer monómero utilizado, aunque menos frecuente es el vinil norborneno (VNB). Los dienos, por lo general comprenden desde el 2,5% hasta un 12% en peso de la composición, sirven como enlaces cruzados para el curado con azufre y funcionan como un coagente en el curado con peróxidos.

Se utilizan catalizadores especiales para polimerizar los monómeros en estructuras poliméricas controladas. Desde un comienzo, en los elastómeros de etileno-propileno, han sido utilizadas una familia de catalizadores denominados de Ziegler-Natta. Las mejoras en los catalizadores y procesos dieron como resultado el incremento de la productividad manteniendo la estructura del polímero. Estos catalizadores se forman in situ por reacción de las sales de vanadio y haluros de alquilo-aluminio. Más recientemente, una nueva familia de catalizadores, denominadas metalloceno, fue desarrollada y utilizada en la producción comercial de elastómeros de etileno-propileno.

2.1.4.2. Propiedades y características

Los cauchos de etileno-propileno se destacan por su resistencia al calor, oxidación, ozono y a la intemperie debido a su estructura polimérica de cadena saturada. Como elastómeros no polares, tienen buena resistividad eléctrica y resistencia a solventes polares, como agua, ácidos, álcalis, ésteres fosfatados y muchas cetonas y alcoholes. Los grados amorfos o de baja cristalinidad tienen excelente flexibilidad a baja temperatura con una temperatura de transición vítrea de -60°C .

Resistencias al agrietamiento por calor a temperaturas de 130°C pueden ser obtenidas mediante sistemas de vulcanización con azufre y resistencias al calor de hasta 160°C pueden obtenerse mediante cura con sistemas de peróxido. La resistencia a la compresión es buena, particularmente a altas temperaturas, si son utilizados sistemas de curado basados en azufre o peróxidos.

Estos polímeros responden de forma aceptable incluso con altas cargas de relleno y plastificante disminuyendo su precio. Estos incluso pueden desarrollar alta resistencia al desgarro y a la tracción, excelente resistencia a la abrasión, como así también, se ve mejorada su resistencia al hinchamiento por aceite y su retardo a la llama. Propiedades que podemos ver en las siguientes tablas:

Dureza	Resistencia a La tensión	Elongación Mínima%	Rango de Temperatura	Aceites	Ácidos	Intemperie	Abrasión
60-65	1050, 400 PSIA	550, 500%	-25°C a 140°C	Malo	Bueno	Excelente	Regular

Tabla 4: Propiedades mecánicas y químicas del EPDM

Propiedades del polímero	Valor
Viscosidad Money ML 1+4 @ 125°C	5-200+
Contenido de etileno	45 a 80% en peso
Contenido de dieno	0 a 15% en peso
Densidad	0,86 a 0,87g / cm ³
Propiedades vulcanizado	Valor
Dureza (Shore A)	30 a 95
Resistencia a la tracción	7 a 21MPa
Elongación	100 a 600%
Compresión	20 a 60%
Temperatura de trabajo	-50 a 160°C
Resistencia al desgarro	Mediana a buena
Resistencia a la abrasión	Buena a excelente
Elasticidad	Mediana a buena
Propiedades eléctricas	Excelentes

Tabla 5: Propiedades generales de los elastómeros de etileno-propileno

Los rangos pueden ser mayores dependiendo la composición. No todas las propiedades pueden lograrse en un mismo compuesto.

2.1.4.3. Procesos de fabricación.

Existen tres grandes procesos comerciales de polimerización de caucho etileno-propileno: en solución, en suspensión y en fase gaseosa. Los sistemas de producción varían según el productor. Hay diferencias en el grado del producto obtenido dependiendo de cada productor y proceso usado, pero todos son capaces de generar una variedad de polímero de EPM o EPDM. La forma física puede variar desde sólidos como balas, pellets y gránulos a mezclas con aceites.

a) Polimerización en solución

Es el más ampliamente utilizado y su gran versatilidad logra una amplia gama de polímeros. El sistema de etileno, propileno y catalizador son polimerizados en exceso de solvente hidrocarbonado. Si son utilizados estabilizadores y aceites, estos son añadidos directamente después de la polimerización. El solvente y monómeros no reaccionados son entonces separados mediante agua caliente, vapor o mediante evaporación mecánica. El polímero, el cual se halla en forma de grumos, es secado mediante eliminación del agua en tornillos, prensas mecánicas y/o hornos de secado. Los grumos secos son luego conformados en balas o extruidos en pellets. Los polímeros de alta viscosidad son vendidos a granel en forma de balas desmenuzadas o pellets. Los grados amorfos son comercializados comúnmente en balas sólidas.

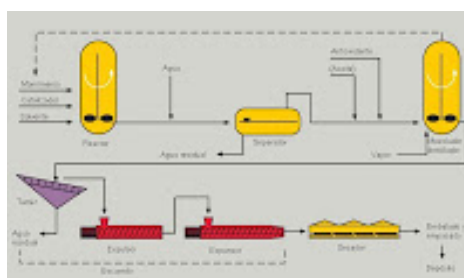


Fig 4: Esquema del proceso de polimerización en solución.

b) Polimerización en suspensión

Es una modificación de la polimerización en masa. El sistema de monómeros y catalizador es inyectado en un reactor lleno con propileno. La polimerización tiene lugar en forma inmediata, formando grumos de polímero que no es soluble en el propileno. La polimerización en suspensión reduce la necesidad de solvente y equipos para la manipulación del solvente y la baja viscosidad de la suspensión ayuda al control de la temperatura del proceso y a la manipulación del producto. El proceso no está limitado por la viscosidad de la solución, de forma que polímeros con altos pesos

moleculares pueden ser producidos sin un proceso adicional. La eliminación del propileno y termonómero completan el proceso antes del conformado y embalado del producto.

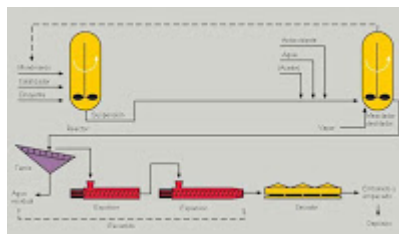


Fig 5: Esquema del proceso de polimerización en suspensión

c) Polimerización en estado gaseoso

Fue recientemente desarrollada para la obtención de cauchos de etileno-propileno. El reactor consiste en un lecho fluidizado vertical. Los monómeros y nitrógeno en forma de gas con el catalizador son introducidos al reactor y el producto sólido es removido periódicamente. El calor de reacción es retirado mediante la circulación de gas que además sirve para generar el lecho fluido. No son utilizados solventes, eliminando la necesidad de una etapa posterior de eliminación, lavado y secado. Este proceso tampoco está limitado por la viscosidad de la solución, con lo que se logran polímeros con altos pesos moleculares sin afectar la productividad. Se inyecta una cantidad sustancial de negro de humo al reactor como un ayudante de fluidización para prevenir que se peguen los gránulos de polímeros formados entre sí o en las paredes del reactor. Pero los productos preparados incluso con unos niveles bajos de negro de carbono son completamente negros y no resultan satisfactorios para aplicaciones que requieren productos coloreables. Agentes coadyuvantes blancos coloreables de la fluidización incluyen diferentes tipos de sílices calcinadas, arcillas, talco y carbonato de calcio. Un problema principal, de la adición de estos coadyuvantes de la fluidización blancos coloreables durante la producción, es su tendencia a generar unas fuertes cargas estáticas negativas lo que, en condiciones de polimerización, conduce a que se acumule resina sobre las paredes del reactor. Lo que puede ser salvado con la utilización de algún agente antiestático.

El producto obtenido se forma en gránulos para permitir un rápido mezclado posterior.

2.1.4.4. Productores

Los mayores productores y proveedores de EPM y EPDM son Bayer Polymers, Crompton Corp., Exxon-Mobil Chemical Co., DSM Elastomers, Dupont Dow Elastomers, Herdillia, JSR, Kumho Polychem, Mitsui Chemicals, Polimeri Europa y Sumitomo Chemical Co.

2.1.4.5. Características de fabricación.

a) Procesado y vulcanización

El procesado, la vulcanización y las propiedades físicas de los elastómeros de etileno-propileno son en gran medida controlados por las características de contenido de etileno, contenido de dieno, peso molecular (viscosidad Mooney) y la distribución del peso molecular. Por ejemplo, disminuyendo el contenido de etileno disminuye la cristalinidad y las propiedades asociadas como dureza y módulo.

Los copolímeros etileno-propileno sólo pueden ser reticulados con peróxidos o radiación. Mientras que los terpolímeros etileno-propileno-dieno pueden ser reticulados tanto con peróxidos como con azufre. La grado de curado y la densidad de reticulación se incrementa con el aumento del contenido de dieno.

Los terpolímeros con altos niveles de ENB son especialmente adecuados para la producción de perfiles por vulcanización continua a baja presión o para co-vulcanización de caucho de dieno.

Si los contenidos de etileno y propileno son aproximadamente iguales, ambos monómeros dentro de la molécula del polímero se distribuyen por igual, es decir, el caucho es amorfo.

Si el contenido de etileno es más o menos 65% en peso, las secuencias de etileno crecen en número y longitud. Estas secuencias son capaces de formar cristales. Propileno interrumpe secuencias largas de etileno y les impide cristalizar:

- En los bajos niveles de propileno (por debajo del 35 por ciento en peso), una pequeña cantidad de cristales está presente, lo que proporciona al EPM buena resistencia.
- En los altos niveles de propileno (por encima de 50 por ciento en peso), sólo existen cortas secuencias de etileno en la cadena del polímero

provocando que no cristalice bien. En el vulcanizado, a mayor cristalización del polímero se consigue una resistencia a la tracción mejor y una mayor dureza, pero también una mayor resistencia a la compresión en bajas temperaturas.

Otros efectos del aumento de contenido de etileno son:

- Mejora la resistencia en frío.
- Buena extrusión.
- Alta capacidad de llenado con carga y plastificante.

b) Peso molecular

El peso molecular del caucho se puede variar dentro de un rango relativamente amplio durante la polimerización. En general, las de mayor peso molecular proporcionan las siguientes propiedades:

- Mayor resistencia a temperaturas elevadas
- Mayor capacidad para relleno / carga de aceite.
- Compresión inferior
- Mejor resistencia a la rotura

El peso molecular del polímero tiene una influencia considerable en la resistencia al “colapso de extruidos” a temperaturas elevadas. Esta es una propiedad de especial importancia para la producción continua de productos de extrusión. Otro factor que tiene influencia es la distribución del peso molecular. Una de las medidas que nos da indicación del peso molecular en el EPDM es la “Viscosidad de Mooney”.

Característica	Elevado	Bajo
Contenido de etileno	Buena resistencia a la tracción Mejora extrusión Elevada resistencia a la tracción y módulo Alta carga (reduce costos)	Baja temperatura de flexión Baja dureza y módulo Mejora calandrado y molienda
Contenido de dieno	Diferentes grados de curado Mayor versatilidad Buena resistencia a la compresión Módulo elevado	Resistencia al quemado Alta estabilidad térmica Baja dureza y módulo
Peso molecular	Buena resistencia a la tracción, desgarró y módulo Elevada carga Buena resistencia en verde Resistencia al colapsado	Facilidad para el mezclado Mejores grados para extrusión Mejora calandrado Baja viscosidad Resistencia al quemado
Distribución del peso molecular	Mejora el procesado (extrusión, calandrado y molienda) Resistencia al colapsado	Curado elevado Bajo hinchamiento Dificulta procesado

Tabla 6: Resumen de características generales de los elastómeros de etileno-propileno

2.2. Tipos de elastómeros

Resumidamente podemos clasificar los elastómeros de la forma:

2.2.1. Cauchos naturales (NR)

El descubrimiento del caucho natural ocurrió en 1736 durante una expedición europea en Sudamérica cuando los científicos Charles Marie de la Condamine y Francois Fresneau incluyeron en sus informes a la Academia Francesa referencias acerca de un material que los nativos llamaban *caoutchouc*. Éste término, que significa llanto de la madera, derivó en el nombre caucho. En dicho informe se describen por primera vez las características del material y sus potenciales aplicaciones para la época. En 1770 Joseph Priestley en Inglaterra descubrió que el caucho natural servía para borrar marcas de lápiz sobre un papel, hecho a partir del cual también se le llama “goma”. En 1826 Faraday estableció que el caucho natural es esencialmente un hidrocarburo al establecer su composición química como $(C_5H_8)_n$.

El caucho natural en bruto está compuesto por un 94% de moléculas de isopreno y un 6% de impurezas, que incluyen: proteínas (2,2%), fosfolípidos y lípidos neutros (3,4%), carbohidratos (0,4%), metales, sales y óxidos (0,2%) entre otros (0,1%). Estas impurezas le infieren al caucho natural propiedades particulares respecto a su variante sintética que está compuesta 100% por moléculas de isopreno [Toki y col. 2008]^[28].

La sucesión de unidades de isopreno en la cadena polimérica es perfectamente regular, teniendo cada cuatro átomos de carbono un grupo metilo CH_3 como grupo lateral. La presencia del doble enlace es de gran importancia ya que determina la reactividad química de la molécula, como ser su capacidad de reactividad con azufre u otros agentes del proceso de vulcanización, el cual se explica en el siguiente Capítulo.

Cuando en forma natural se polimeriza el monómero de isopreno se pueden presentar en dos variantes isoméricas cuya diferencia es el arreglo de los enlaces simples C-C con respecto al enlace doble de la cadena principal. La primer variante es el caucho natural que se obtiene del árbol *Hevea brasiliensis*. Posee una estructura poli-cis-1,4-isopreno, en donde los enlaces simples se encuentran de un mismo lado del enlace doble. La otra variante natural del isopreno es la llamada gutta percha o balata, que proviene del árbol *Palaquium gutta*, y posee una estructura poli-trans-1,4-isopreno en donde los enlaces simples se encuentran en lados opuestos respecto al doble enlace. La estructura de ambas variantes se pueden observar en la Figura 6.

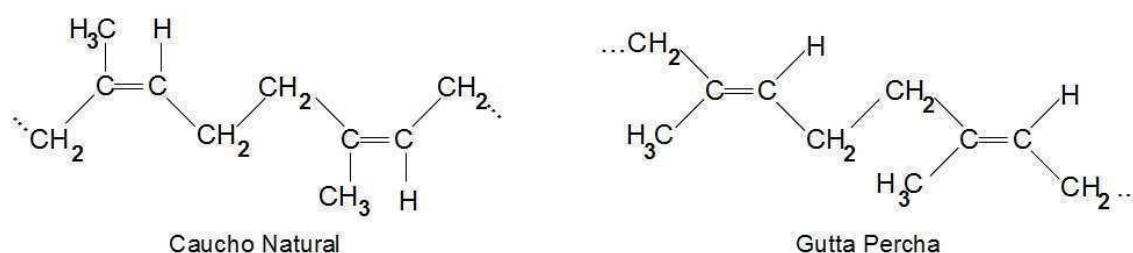


Figura 6: Variantes de la polimerización del monómero de Isopreno natural.

Las propiedades físicas del caucho natural y de la gutta percha son bien diferentes. El caucho natural posee estructura amorfa, un comportamiento elástico a temperatura ambiente, fluye por encima de los 60°C y mediante su estiramiento se puede inducir una cristalización. En cambio la gutta percha es altamente cristalina a temperatura ambiente. Las diferencias son debidas a la mayor simetría que posee la cadena de gutta percha respecto a la del caucho natural

2.2.2. Diferentes Cauchos Sintéticos que podemos encontrar.

Los polímeros sintéticos tienen su origen en el año 1847 cuando el químico sueco Berzelius produce el primer polímero por condensación, un poliéster a partir de glicerina y de ácido tartárico. En 1895 el químico austriaco Herman Mark desarrolló un proceso para la producción de caucho estireno a partir de etilbenceno lo que redujo el costo de producción. Durante los inicios del siglo XX la síntesis de polímeros tuvo un desarrollo notable.

La producción de caucho sintético tuvo un auge en los Estados Unidos durante la Segunda Guerra mundial. Debido al bloqueo mantenido sobre grandes productores asiáticos de Caucho Natural, se vio mermada la disponibilidad de dicho recurso muy demandado por ejemplo en la industria de neumáticos. Fue entonces que los Estados Unidos y otros estados afectados realizaron investigaciones para identificar otras especies de plantas que produzcan un caucho similar en propiedades al del *Hevea brasiliensis*.

Actualmente se conocen aproximadamente 1800 especies que sintetizan caucho natural, pero solo pocas de ellas son capaces de producir un caucho natural de alto peso molecular, o sea, un valor mayor a 10^5 g/mol [Bushman y col. 2006]^[27]. Simultáneamente se implementó la creación de plantas de producción de caucho sintético para suplir la demanda de caucho natural. Los principales tipos son:

2.2.2.1. Estireno-butadieno (SBR).

Elastomero que tiene excelentes propiedades de amortiguamiento entre otras que desarrollaremos en este trabajo.

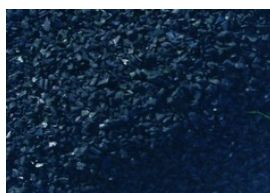


Fig 7: SBR triturado

2.2.2.2. Polibutadieno (BR):

Se obtiene mediante la polimerización de 1,3-Butadieno. La molécula de butadieno puede polimerizar de tres maneras diferentes, originando tres isómeros llamados *cis*, *trans* y *vinilo*. Las propiedades del polibutadieno son diferentes según la proporción de cada uno de estos isómeros que contenga en sus moléculas. Así por ejemplo el polibutadieno llamado "alto-*cis*" tiene una alta elasticidad y es muy apreciado mientras que el denominado "alto-*trans*" es un plástico cristalino sin ninguna aplicación de utilidad.

Con una producción anual de 2,1 millones de toneladas (2000), el polibutadieno es el segundo caucho sintético en volumen, por detrás del caucho estireno-butadieno (SBR). Su principal aplicación es la fabricación de neumáticos, la cual consume alrededor del 70% de la producción.

El primero en polimerizar el butadieno fue el ruso Sergéi Lébedev, en 1910. Gracias a él, la URSS se convirtió en el primer país en lograr una producción industrial substancial de este material a finales de la década de 1930. Otras grandes potencias de la época como Alemania y los Estados Unidos optaron por desarrollar el SBR como alternativa al caucho natural.

2.2.2.3. Isopreno: o metilbutadieno

A T^a ambiente es un líquido incoloro y muy volátil, debido a su bajo punto de ebullición y altamente inflamable; siendo de fácil ignición. En contacto con el aire es altamente reactivo, capaz de polimerizarse de forma explosiva si se calienta.

2.2.2.4. Etileno-propileno-dieno (EPM-EPDM).

El EPDM es un termopolímero de etileno propileno que tiene un tercer monómero capaz de ser vulcanizado con azufre. Este tercer monómero entra en la molécula en una porción que oscila entre el 0.1 y 1.0 mol/kg, dependiendo de la proporción del dieno empleado, se contribuyen a dar características diferentes a cada una de las moléculas.

El comportamiento de EPDM en el mezclador es sensible, es decir, que no rompe su nervio de forma apreciable, por lo que tiene que añadirse aceite naftenico o parfinico para facilitar la obtención de una buena mezcla. Se ha demostrado que con un mejor proceso de mezcla y una vulcanización más fácil, se obtienen una distribución uniforme de los monómeros y un menor peso molecular.

Las bondades principales de EPDM, son su resistencia excelente a la oxidación, ozono y los efectos de desgarre. Son muy flexibles, por lo cual se puede agregar altos niveles de rellenos y plastificantes manteniendo buenas propiedades físicas y permitiendo producir mezclas funcionalmente económicas.

Son muchos los cauchos de EPDM que existen en el mercado con diferentes viscosidades y peso molecular, permitiendo escoger el mejor caucho para un proceso en particular y para ciertos requisitos del producto. Particularmente, pueden agruparse en cuatro grupos principales que son:

- Polímeros de baja a media viscosidad
- Polímeros de mediana a alta viscosidad
- Polímeros de alta resistencia en crudo
- Polímeros de muy rápida vulcanización

2.2.2.5. Policloropreno (neopreno):

El neopreno o policloropreno es una familia de cauchos sintéticos que se producen por polimerización del cloropreno. El neopreno, en general, tiene una buena estabilidad química y mantiene la flexibilidad en un amplio rango de temperaturas. Se utiliza en una amplia variedad de aplicaciones, tales como fundas para computadoras portátiles, aparatos ortopédicos (muñequera, rodillera, etc.), aislamiento eléctrico, membranas elastoméricas y correas para ventiladores de autos.

2.2.2.6. Cauchos fluorados (CFM-FKM):

Los colorímetros y terpolímeros con base en fluoruro de vinilideno y hexafluoropropileno son designados por ASTM con las iniciales FKM, mientras que los copolímeros y terpolímeros con base en fluoruro de vinilideno y clorotrifluoroetileno se indican con las iniciales CFM.

Estos cauchos se obtienen por el método de polimerización en emulsión utilizando radicales libres. El procedimiento se lleva a cabo a una temperatura entre 80 y 125 grados centígrados, a una presión entre 20 y 100 Kg/cm³. El peso molecular se controla variando las concentraciones de los monómeros e iniciadores o utilizando agentes de transferencia de cadena.

2.2.2.7. Cauchos de silicona (Q):

Los cauchos de siliconas son elastómeros de silicona del dos componentes líquidos (el caucho y el catalizador) que vulcanizan a T^a ambiente. Luego del curado resulta un material elástico y resistente pudiendo variarse algunas de sus propiedades físicas (por medio de productos auxiliares o variaciones de la T^a) para adecuarlos a los distintos usos.

2.2.2.8. Cauchos de nitrilo (NBR):

Son copolímeros de butadieno y nitrilo acrílico o acrilonitrilo y frecuentemente se les conoce simplemente como cauchos nitrílicos. Su abreviatura internacional (NBR).

La industria comenzó en 1934 en Leverkusen (Alemania) por el IG Farbenindustrie con el nombre comercial de Buna N, que más tarde se cambió a Perbunan.

Junto con los fluorados, los nitrilos son los cauchos sintéticos con mejor resistencia a los aceites e hidrocarburos alifáticos.

Su resistencia a aceites e hidrocarburos es tanto mayor cuanto más alto sea el contenido de acrilonitrilo. Según su contenido en ACN se pueden clasificar en bajo, alto o medio.

2.2.2.9. Termoplásticos:

Los materiales termoplásticos son aquellos materiales que están formados por polímeros que se encuentran unidos mediante fuerzas intermoleculares o fuerzas de Van der Waals, formando lineales o ramificadas.

Un material termoplástico lo podemos asemejar a un conjunto de cuerdas entremezcladas que tenemos encima de una mesa.

2.2.3. Proceso de polimerización

Los polímeros también pueden clasificarse según su mecanismo de polimerización entre polimerización por pasos o polimerización en cadena [Odián 1981], clasificación que fue generalizada por Flory en 1953. Las características de cada método son bien diferentes, pero la más destacable es el tiempo necesario para completar el crecimiento de las cadenas, siendo menor en el caso de la polimerización en cadena. Las principales características de cada método son:

2.2.3.1. Polimerización por Pasos

El proceso se inicia mediante la reacción de grupos funcionales en los monómeros, los cuales se consumen rápidamente. Luego cualquier par de especies moleculares reaccionan entre sí y luego de un tiempo prolongado se obtiene un polímero de alto peso molecular. El proceso puede ejemplificarse así:

Monómero + monómero \rightarrow Dímero

Monómero + Dímero \rightarrow Trímero

Dímero + Dímero \rightarrow Tetrámero

Trímero + monómero \rightarrow Tetrámero

Trímero + Dímero \rightarrow Pentámero

Trímero + Trímero \rightarrow

Hexámero Tetrámero +

Monómero \rightarrow Pentámero

etc.

La cantidad de cadenas y el peso molecular aumentan con el tiempo de reacción y es alto al final del proceso de conversión.

2.2.3.2. Polimerización en cadena

Requiere de un iniciador con el cual se produce un centro reactivo que puede ser un catión, un anión o un radical libre. La polimerización ocurre por la propagación del centro reactivo en la adición sucesiva de monómeros en un tiempo del orden de un segundo. Cualquiera sea el tiempo de la reacción solo habrá monómeros, centros reactivos y polímeros de alto peso molecular. Lo que aumenta con el tiempo es la cantidad de cadenas poliméricas. El crecimiento de la cadena polimérica se detiene cuando se destruye el centro reactivo por alguno de las posibles reacciones de terminación.

2.3. Propiedades de los elastómeros.

Podemos clasificar los elastómeros según sus principales características o propiedades de la siguiente forma:

SBR:

- Copolímero de butadieno-estireno
- Caucho sintético más importante.
- Se utiliza principalmente en los neumáticos de automóviles junto con el caucho natural.
- Su resistencia al aceite, al ozono y al envejecimiento es ligeramente mejor que la del caucho natural.
- Calentamiento más pronunciado bajo carga dinámica que el caucho natural.
- Inflamable.
- Debe usarse en un rango de temperatura de -30°C a 70°C

EPDM:

- Copolímero etileno, propileno y dieno.
- Se utiliza en la industria del automóvil y constituyentes de sellos.
- Tiene una excelente resistencia al ozono, al envejecimiento, al intemperie, a los productos químicos
- Al agua caliente y al vapor de agua.
- Buena resistencia a los líquidos polares tales como la acetona y el metanol.
- Baja permeabilidad al vapor de agua.
- Baja resistencia hacia hidrocarburos alifáticos y aromáticos.
- Utilizable en un rango de temperatura de -50°C a 120°C.
- Inflamable.
- Temperatura de transición vítrea -55°C.

EPM :

- Copolímero de etileno y propileno.
- Similar en propiedades al EPDM.

IIR:

- Copolímero de isopreno e isobutileno.
- Buena resistencia al intemperie y el ozono.
- Se utiliza para las mangueras de automóviles, ropa resistente a ácidos, etc
- Inflamable.
- Utilizable en un rango de temperatura de -30°C a 90°C.
- Temperatura de transición vítrea -65°C.

NBR:

- Copolímero de acrilonitrilo y butadieno.
- Utilizado para sellos, membranas y tubos.
- Tiene muy buena resistencia a aceites y grasas.
- Alta resistencia al calor.
- Pobre resistencia al ozono y al intemperie.

2.3.1. Propiedades de aplicación según la estructura de los elastómeros

En 1939, Goodyear descubrió que el calentamiento de las partículas de caucho pegajoso gomoso obtenidos a partir de látex con azufre (un proceso conocido como vulcanización) produce un material que era elástico repelente al agua y resistente. En la vulcanización, los átomos de azufre forman enlaces cruzados entre las cadenas de poliisopreno para producir una red polimérica tridimensional. Esto le da a los cauchos o elastómeros sus propiedades viscoelásticas típicas resultantes tales como:

2.3.1.1. Estructura de los polímeros.

En lo que se refiere a su estructura química, los elastómeros son polímeros, es decir, sustancias que se forman a partir de macromoléculas. Las macromoléculas son moléculas grandes en forma de cadena que constan de muchos monómeros (hasta varios miles) repitiéndose como bloques de construcción. Las unidades de monómero, que se mantienen unidos por enlaces químicos.

La mayoría de los polímeros obtenidos químicamente, sus macromoléculas no tienen una estructura uniforme. Pueden diferir en tamaño y, a menudo en su composición.

Hay varias formas de clasificar las macromoléculas. Aquí, tenemos dos criterios a tener en cuenta:

- a) Número y disposición de las unidades moleculares en la macromolécula.
- b) Estructura de la macromolécula.
- c) Disposición de los monómeros en una macromolécula: Muchos polímeros "clásicos" consisten en macromoléculas que se forman a partir de un solo tipo de unidad de monómero. Estos polímeros son conocidos como homopolímeros. Un ejemplo de esto es cis-1,4-polibutadieno.
- d) Estructura de macromoléculas:

Las macromoléculas, al menos ciertas secciones de las mismas, consisten en cadenas de moléculas que tienen un grupo lateral, además de los átomos que forman la cadena principal. Los átomos del esqueleto son a menudo de carbono. Un ejemplo es el poliisopreno o caucho natural.

2.3.1.2. Estructura física del polímero

A temperaturas altas existen polímeros fundidos como amorfos. Esto significa que las macromoléculas están presentes como enredos atrapados. Los segmentos individuales de la cadena de polímero exhiben un relativamente alto grado de movilidad. Si el material se enfría tan rápidamente que no puede cristalizar, se forma una masa fundida amorfa fuertemente superenfriada y en un enfriamiento adicional se producirá la transición vítrea. Formándose un vidrio amorfo; ya que al enfriar, disminuye la movilidad molecular y la viscosidad aumenta en el material. La masa fundida subenfriada tiene a menudo una consistencia altamente viscosa y pegajosa.

En la transición vítrea, la viscosidad aumenta de 10 en 10 unidades. El material en estado vítreo tiene estructura de líquido amorfo pero las propiedades mecánicas de un sólido. La razón de este comportamiento es que, en la transición vítrea, los reordenamientos moleculares típicos de la asociación de átomos muestran una " congelación " aunque es un líquido con un comportamiento de vibración típico de un sólido permanente. En términos prácticos, esto significa que por debajo de la temperatura de transición vítrea del polímero es duro y relativamente frágil.

Cuando los polímeros se almacenan entre su temperatura de fusión y la temperatura de transición vítrea pueden sufrir cristalización. Debido a su tamaño molecular y los defectos incorporados químicamente (extremos de cadena y la cadena de ramificación), los cristallitos de polímeros así formados se diferencian notablemente de los cristales de las sustancias de cristallitos de bajo peso molecular son pequeños cristales, formados de manera imperfecta. En el proceso de cristalización, las moléculas alargadas se ven obligados a replegarse sobre sí mismas (plegamiento de la cadena). Las cadenas plegadas de mineral menudo presentes como capas de laminillas que darán lugar a material amorfo, o material que ya no es capaz de cristalizar. Cuando los polímeros tienen parte cristalina y en parte amorfa se denominan polímeros semicristalinos.

a) Cristalinidad en los polímeros

Destaca entre las propiedades de los elastómeros la cristalinidad ^[7]. Los polímeros abarcan una gama desde completamente amorfos hasta moderadamente o altamente cristalinos, y no los hay completamente cristalinos. Se definen dominios donde las cadenas se disponen de manera amorfa y otros en las que se presentan estiradas y plegadas definiéndose un ordenamiento, como se puede observar en la representación de la Figura .8.



Figura 8: Representación esquemática de un polímero parcialmente cristalino en donde se indican un dominio cristalino y uno amorfo.

La disposición de cadenas plegadas para las regiones cristalinas fue propuesta por primera vez por Storks en 1938.

El grado de cristalización de un material polimérico es un parámetro muy importante para establecer su aplicación, ya que define sus propiedades térmicas y mecánicas^[19].

Un polímero va a tener mayor tendencia a cristalizar cuando mayor sean las fuerzas intermoleculares, ya que las mismas facilitan el ordenamiento de las cadenas poliméricas. Por ejemplo un polímero no polar es menos cristalino que uno polar, ya que en estos últimos las fuerzas dipolo-dipolo favorecen al ordenamiento. El caso de las poliamidas como el nylon 6 y el 6,6 son polímeros altamente cristalinos debido a que el grupo amida es altamente polar y forma puentes hidrógeno entre las cadenas, induciendo una cristalización.

Los materiales poliméricos presentan una conductividad térmica baja ya que no poseen electrones libres. La transmisión del calor se facilita si la estructura es cristalina, por tanto, cuanto mayor es la cristalinidad de un polímero mayor será su conductividad térmica.

En los polímeros amorfos, y a igualdad de otras circunstancias, la conductividad térmica aumenta con el peso molecular promedio.

Los polímeros son en general poco resistentes a altas temperaturas. Su punto de fusión es bajo en comparación con los metales, cerámicos o vidrio

b) Transiciones térmicas

Una de las características más importantes de los materiales elastoméricos es la transición desde el punto de vista de un comportamiento elástico, según el estado vítreo por debajo de un valor de temperatura conocida como temperatura de transición vítrea T_g . Este comportamiento

debe ser tenido en cuenta al considerar las posibles aplicaciones de éstos materiales.

Para valores de temperatura menores a la T_g la cadena principal de las moléculas se torna rígida y no hay un desplazamiento relativo entre ellas lo cual hace que pierda su carácter elástico. Por lo tanto a mayor facilidad de movimiento de las cadenas poliméricas menor será el valor de T_g . Los factores que afectan la movilidad de la cadena son la estructura de la unidad repetitiva y los de grupos laterales.

La transición vítrea también genera cambios drásticos en diversos parámetros físicos como el coeficiente de expansión térmica, el calor específico y su dureza. Debido a estos cambios existen diferentes técnicas experimentales para caracterizar la transición vítrea, entre las más usuales se encuentra la Calorimetría

2.4. Utilización de elastómeros.

2.4.1. Aplicaciones principales del EPDM.

2.4.1.1. Vehículos

El caucho EPDM se utiliza comúnmente en sellante en todos los vehículos. Esto incluye sellos de las puertas, juntas de ventanas, sellos de la carrocería, y, a veces juntas para el capote.



Fig 9: Burlite de EPDM

En general, EPDM se utiliza especialmente en las mangueras en el circuito del sistema de enfriamiento de un automóvil.



Fig 10: Manguera de EPDM

Además, el EPDM puede ser utilizado como tubo de carga de aire en motores turbo. Más específicamente, se puede utilizar para conectar el lado frío del refrigerador de aire de carga (también conocido como "intercooler") para el colector de admisión.

2.4.1.2. Sellado de puertas de cámaras frigoríficas

El EPDM ofrece una buena performance en el aislamiento térmico. Se utiliza en puertas de cámaras frigoríficas para el sellado.



Fig 11: Burletes de EPDM para armado de cámaras frigoríficas

2.4.1.3. Equipo de seguridad

Los cauchos de etileno-propileno se utilizan también como material para las juntas de la cara de los respiradores industriales, con mayor frecuencia elegida ya que el uso de la silicona se debe evitar por lo general en ambientes con pintura en aerosol de industrias automotrices.



Fig 12: Máscara de gases

2.4.1.4. Aislamiento de cables

El EPDM se utiliza también como material para la envoltura exterior de los cables utilizados en los aparatos eléctricos para la instalación al aire libre o expuestas a la luz UV.



Fig 13: Cubierta exterior de cables

2.4.1.5. Impermeabilización de techos

El EPDM se utiliza como revestimiento a prueba de agua de techos. Tiene la ventaja de que no contamina el agua de lluvia escurrida, que es de vital importancia si el dueño de casa desea utilizar esta agua para la higiene personal. Varias casas cuentan con acumuladores de agua de lluvia por lo tanto deben hacer uso de este tipo de techos.



Fig 14: Colocación de membrana de EPDM en techo

2.4.1.6. Estanques

Láminas de caucho EPDM se utiliza para la línea a prueba de agua y estanques artificiales.



Fig 15: Fabricación de estanque artificial

2.4.1.7. EPDM como pavimento de seguridad

El EPDM se utiliza como una capa de terminación formada por mortero de resinas específicas (resina de poliuretano) y EPDM vulcanizado en color. Este sistema ofrece una solución limpia y novedosa para áreas infantiles o de recuperación en centros de la 3ª Edad.

De este producto (que es objeto de nuestro estudio) debemos destacar que es fácilmente reparable, altamente resistente al intemperie, flexible y por lo tanto con una gran capacidad de amortiguamiento ante impactos



Fig 16: Pavimento de EPDM en pista del Hospital³ de Cartagena

2.4.2. Aplicación del SBR como neumáticos enteros.

2.4.2.1. Arrecifes artificiales

Se espera que los neumáticos usados en la creación de arrecifes artificiales puedan perdurar más de 30 años, ya que los neumáticos sumergidos en agua marina se encuentran en un medio estable químicamente y protegidos de la radiación ultravioleta, no se limita la cantidad de lixiviados contaminantes.

2.4.2.2. Pistas provisionales

Cuando deben circular vehículos sobre terrenos poco estables en explotaciones forestales, accesos a carreteras, etc.

2.4.2.3. Barreras acústicas

Los neumáticos constituyen la base de estructura y se recubren con tierra, de esta forma no les afecta la luz. Como la estructura es inmóvil, el desgaste del material es mínimo.

³ 3.000 m² de elastopark para una zona de atletismo y rehabilitación. Vulgalia S.L Alicante

2.4.2.4. Balas de neumáticos

Son unas balas prismáticas de 1 tonelada de peso se fabrican con prensas hidráulicas, que compactan entre 100 y 125 neumáticos por unidad. Las dimensiones habituales son 75 cm x 150 cm x 135 cm. Son una buena alternativa a los gaviones metálicos en la construcción de estructuras de contención y presas. Se han utilizado con éxito en la estabilización de márgenes fluviales degradados por la erosión del agua. Por su forma geométrica e instalación modular se adaptan muy bien a ser recubierta con hormigón o fabrica la formación de muros.



Fig 17: Balas de NFU.

2.4.3. Aplicación del SBR como neumáticos triturados

2.4.3.1. Rellenos ligeros

Los neumáticos triturados (SBR) se emplean como relleno de terraplenes, fundamentalmente sobre cimientos compresibles o de baja capacidad portante para limitar las cargas transmitidas. Al cimiento y los asentamientos totales. Se pueden realizar también mezclas de suelo o material granular con neumáticos troceado en aquellas situaciones donde la necesidad de una menor compresibilidad del relleno compense el aumento de peso frente al uso de neumáticos troceados en exclusiva.

Los rellenos ligeros también pueden utilizarse sobre estructuras o tuberías enterradas, para limitar las cargas sobre la estructura y la concentración de tensiones por consolidación diferencial, ya que su deformabilidad permite la generación de un efecto bóveda sobre la estructura.

2.4.3.2. Campos de hierba artificial:

Existe un mercado de alfombras de hierba artificial. Iniciadas para los campos de Jokey, para la práctica del fútbol que consisten en una base asfáltica, seguida de una capa de arena y otra de gránulos de caucho de NFU y por último las fibras.

El denominado como granulado de caucho ecológico SBR, obtenido del reciclaje por trituración de neumáticos usados, es una solución saludable⁴ inocua que ofrece enormes posibilidades como relleno de instalaciones de césped artificial como un campo de fútbol.

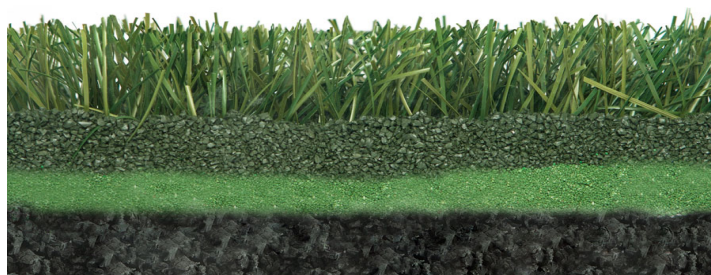


Fig. 18: SBR en campo de césped artificial

Encontrándonos con estudios que tienen como objetivo la salud, en los cuales se vio que el SBR es un elemento inocuo para la salud humana. Así, los resultados de la análisis determinan que se trata de un producto no irritante y no inflamable, que carece de agentes oxidantes que lo hagan combustible. Tampoco provoca irritabilidad o toxicidad dérmica u oral, según los experimentos hechos con roedores.

⁴ NOTIGRAS.- Junio de 2007

En esta misma línea, los test sobre carcinogénesis (riesgo de cáncer) y toxicidad para la reproducción arrojan valores rotundamente negativos, al igual que el análisis de sulfuros

Para conocer la composición del SBR se empleó una muestra de dicho campo de fútbol. Aunque se reconoció la presencia de sustancias como el cobalto, el benceno, el cobre o el zinc, éstas se encuentran en cantidades ínfimas similares a cualquier otro producto y por tanto no revisten ninguna importancia. En definitiva, el caucho reciclado “no induce peligro alguno sobre la salud humana y el medio ambiente”.

2.4.3.3. Pistas de atletismo

Los gránulos de caucho procedentes de neumáticos fuera de uso son una materia prima básica en la composición de los distintos revestimientos sintéticos, que podemos clasificarlos en revestimientos realizados “in situ”, mixtos y prefabricados, atendiendo a su puesta en obra, que a su vez pueden ser compactos o multicapas si el tipo de mezclas que lo componen es homogéneo o compuesto por capas de distintas calidades. En la construcción de una pista de atletismo se emplean aproximadamente de 70 a 80 Tn de gránulos de caucho, según el sistema que se instale y de la superficie de la pista, siendo las partículas de caucho de un tamaño comprendido entre 1 y 4 mm.^[5]

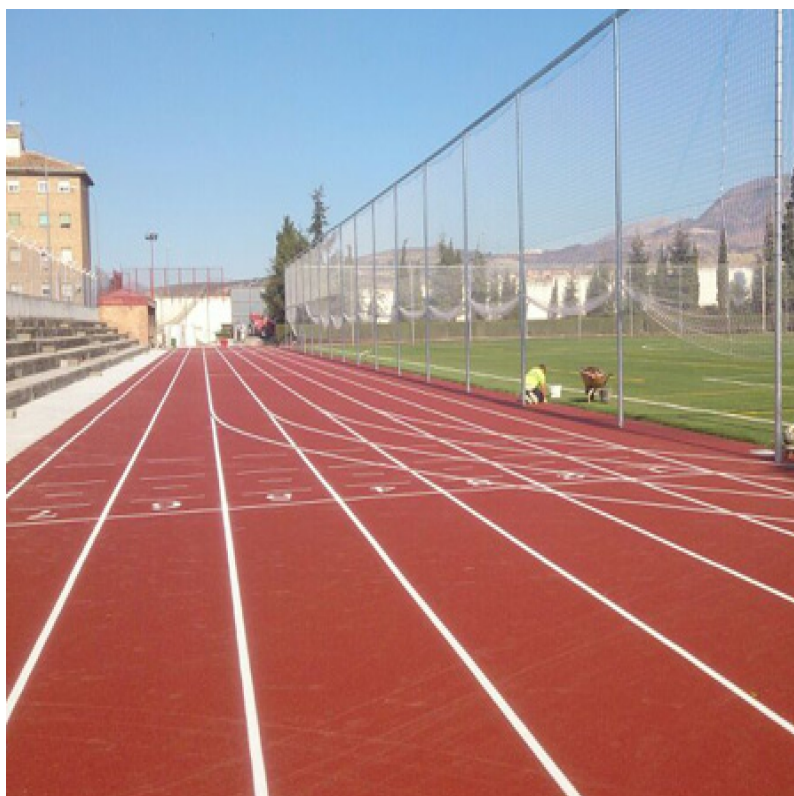


Fig. 19: SBR en pista de atletismo. De Granada

2.4.3.4. Usos ornamentales

Aunque con una incidencia menor que en países donde la cultura del jardín está más extendida, en numerosas áreas verdes y rotondas se pueden encontrar materiales obtenidos a partir de la coloración de granulados del neumático muy gruesos.

2.4.3.5. Modificación de propiedades de betunes y mezclas bituminosas para la construcción de carreteras

De acuerdo con la norma UNE EN 12597, se definen como betunes modificados con polímeros los ligantes hidrocarbonados cuyas propiedades reológicas han sido modificadas durante la fabricación, por el empleo de uno o más polímeros orgánicos. Las fibras orgánicas no se consideran modificadores del betún.

De entre las numerosas ventajas que presenta la utilización de polvo de NFU en mezclas bituminosas para la construcción de carreteras. Podemos encontrar: La reducción del ruido, la mejora de la adherencia del vehículo, el aumento de la resistencia al agrietamiento, la prolongación de la vida útil y el bajo mantenimiento que supone ^[17].

En julio del año 2007 se publicó la Orden Circular 21/2007 de la Dirección General de Carreteras a sus delegaciones territoriales con la consigna de exigir en los nuevos proyectos la inclusión de este tipo de mezclas, junto con el manual de especificaciones técnicas para el uso de polvo procedente de NFU en mezclas bituminosas, suponen un excelente paso adelante dado por la Administración Pública Central hacia la consolidación de este tipo de salida de valorización en la red estatal. Además, es de destacar que bastantes administraciones locales (autonómicas, provinciales e incluso municipales) de muchas partes de España llevan ya un tiempo utilizando estos productos en el desarrollo de sus infraestructuras viarias, con excelentes resultados.

Desde sus competencias, Signus⁵ está comprometida fuertemente en el desarrollo de esta salida. Por ello está promoviendo en España el incremento de la capacidad de producción y la adecuación de la calidad del producto a los estándares marcados por la reglamentación, todo ello a unos precios que hagan viable su

⁵ Los productores de neumáticos tienen la obligación de elaborar y remitir a la comunidad autónoma en la que lleven a cabo su actividad un **PLAN EMPRESARIAL DE PREVENCIÓN DE NEUMÁTICOS FUERA DE USO** para minimizar las afecciones al medio ambiente.

En 2010 **SIGNUS** presentó ante el Ministerio de Medio Ambiente y las diferentes comunidades autónomas el Plan de Prevención de neumáticos fuera de uso 2010-2013.

aplicación real a gran escala, en línea con los objetivos medioambientales marcados en el Plan Nacional Integrado de Residuos 2007-2015.

Las pruebas y medición de la eficacia de un asfalto sostenible que absorbe el CO₂ es uno de los Proyectos incluidos en Murcia. Este trabajo se centra en el desarrollo de mezclas bituminosas descontaminantes para disminuir la concentración de NO_x, COVs, CO₂ en zonas urbanas de alta concentración de estos componentes.

Luego podemos afirmar que con la incorporación del caucho en la mezcla asfáltica, se mejor notablemente sus prestaciones, entre otras:

- Mejor comportamiento frente a la formación de fisuras y grietas.
- Mejor comportamiento a las deformaciones plásticas.
- Mejor resistencia a la fatiga.
- Mayor resistencia al envejecimiento.

Por lo tanto la incorporación de manera habitual en todas las mezclas asfálticas representaría un beneficio económico para el país a medio plazo dando lugar a carreteras más duraderas y seguras, al mismo tiempo que se contribuiría a la eliminación de un residuo de manera limpia y útil cumpliendo además un mandato de la CE y de nuestra propia Ley de Residuos; en cuanto a la prioridad de reciclar antes de eliminar el residuo procediendo a su valorización energética.

En el caso de que en la oferta del contratista adjudicatario de las obras se incluya la incorporación de caucho procedente de neumáticos fuera de uso (NFU), los ligantes y mezclas bituminosas utilizadas deberán cumplir lo recogido en la normativa vigente en el momento de la ejecución de la obra.

2.4.3.6. Colchonetas para animales

Recubiertas por 2 capas de tela sintética la cual protege al granulado contra los rayos ultravioleta. La capa interior es impermeable y puede lavarse y desinfectarse fácilmente.

2.4.3.7. Pavimentos de seguridad

Se utilizan en parques infantiles, guarderías y residencia de ancianos para evitar posibles lesiones por caídas al resultar un pavimento elástico. Su composición es a base de gránulos de caucho aglomerados con resinas de poliuretano,. También se puede utilizar como protector de guardarrailes.



Fig 20: Granzas de caucho 100 % recicladas, encapsuladas en colores para rellenos de instalaciones deportivas, decoración y pavimentos para áreas de juego infantiles.

2.4.3.8. Guardarrailes de caucho

El Ayuntamiento de Elche comenzará a instalar guardarrailes acolchados con caucho procedente reciclaje de neumáticos.

Tal y como se ve en el esquema inicial, este nuevo sistema consiste en la instalación de una plancha de caucho que protege prácticamente desde el ras del suelo, montada sobre láminas de acero que ejercen de sujeción. La principal ventaja de este sistema es la enorme reducción del impacto de los motoristas en caso de que sufran un accidente ^[21].

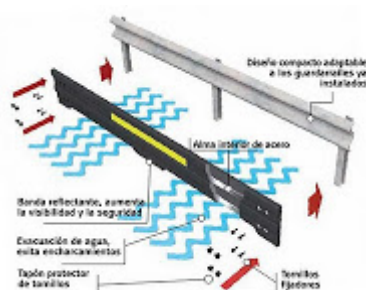


Fig 21: Funda para Guardarail

También ayudan a evitar los brutales impactos contra los postes, tan sólo queda una pequeña rendija inferior libre para facilitar la evacuación de agua. Por tanto, con estos nuevos guardarrailes se matan dos pájaros de un tiro, aunque en los

últimos años ya se han ido instalando protecciones de acero para evitar estos impactos contra los pilares.

Frente a la utilización de caucho completamente nuevo, se produce un ahorro equivalente al de 57.000 litros de petróleo, que a su vez se traduce en una reducción de 169.000 kg de emisión de CO₂ a la atmósfera. A priori todo son ventajas, dejando de lado el coste económico (que no debería importar demasiado en este caso) así que ojalá se extienda en los próximos años.

2.4.3.9. Capa drenante en vertederos:

Para la recogida de lixiviado se establece la instalación de una capa de drenaje de espesor superior a 0.5 mm. Esta capa requiere una permeabilidad superior a 10^{-3} m/s y los rellenos de NFU troceados superan este requisito (10^{-2} - 10^{-1}). Este material también puede ser utilizado como relleno de las zanjas o pozos drenantes de recolección, protegido de la contaminación mediante una envuelta geotextil.

2.4.3.10. Sistema de drenaje en carreteras:

Se emplea los NFU troceados como material de relleno de capas y zanjas drenante en carreteras, las propiedades elásticas del relleno proporcionan una protección mecánica a las tuberías. Las propiedades aislantes del caucho hacen que sea un material idóneo en las zonas sometidas a temperaturas bajas, impidiendo la congelación del agua contenida en él.

2.4.3.11. Calzado:

Las suela de los zapatos fabricadas con polvo o granulado son muy duraderas y a menudo duran más que el cuerpo del zapato.

2.4.3.12. Equipamientos viales y ferroviarios:

Se han utilizado productos reciclados en equipamientos viales prefabricados (bordillos, badenes, isletas, bandas sonoras, conos de señalización, barreras de seguridad, quitamiedos, etc.). En los equipamientos ferroviarios destaca la utilización de losetas flexibles en pasos a nivel, aunque se ha empleado en la fabricación de traviesas compuestas.



Fig 22: Paso entre vías con SBR. Alhama

También podemos ver en instalaciones de tranvía; tale como sistemas de vía en placa con carril embebido que presenta las siguientes características:

El sistema⁶ MLG® introduce un elemento amortiguador entre el carril y la losa de hormigón por medio de la realización previa de un encamisado del mismo, que además de soportar el carril, tiene propiedades elásticas que amortiguan las vibraciones producidas por el paso de los trenes. La materia prima utilizada para la fabricación de este encamisado es grano de caucho procedente de neumáticos fuera de uso (nfu) y resina de matriz polimérica.



Fig 23: Encamisado de red de tranvía.

⁶ Adif. Instalaciones del tranvía

Se disponen de varios tipos de “encamisados” en función de la rigidez, con lo que se consiguen diferentes niveles de atenuación, en función de las necesidades del trazado.



Fig 24: Red de tranvía .

	Rigidez (kN/mm/mlvs)	Atenuación (dB)
Sistema MLG-BR + Manta elastomérica MLG-ME	< 15	> 20
Sistema MLG-BR		10-12
Sistema MLG-MR	20-45	4-5
Sistema MLG-AR	> 35	-

Tabla 7: Propiedades del SBR en los sistemas de Tranvía

Las principales Ventajas son

- Primer sistema nacional de vía en placa
- Alta atenuación de vibraciones, pudiendo llegar a conseguir atenuaciones superiores a 20 dB
- Elevado confort para el viajero, gracias a la utilización de pórticos extensibles, que garantizan la geometría de la vía.
- Know-how del material, pudiendo adaptar las rigideces del sistema en función de las necesidades del cliente.
- Sistema de vía sostenible, ya que se transforma un residuo (nfu) en un recurso productivo, estimando que se revalorizan 7 neumáticos por metro lineal de vía simple.
- Bajo coste de mantenimiento al no contener fijaciones ni elementos metálicos.
- Alto aislamiento para evitar interferencias eléctricas.
- Permite la circulación de vehículos no ferroviarios sobre la plataforma, factor importante en caso de emergencias.
- Posibilidad de ingeniería ferroviaria: Estudios de deflexiones y atenuación de vibraciones. Tramificación del trazado mediante el cálculo de líneas de atenuación.

- Auscultación mecánica in-situ: comprobación mecánica de las propiedades del sistema mediante un equipo de auscultación portátil.

Otra aplicación encontrada son los “apoyos de carril” obtenidos por una nueva técnica llamada desconstrucción del neumático; siendo esta técnica un proceso mecánico, diferente al triturado y a la incineración. Técnica por la que se obtienen productos de alto valor añadido con excelentes propiedades de durabilidad, flexibilidad y antivibración⁷.

Es un proceso simple y efectivo para recuperar los materiales con una innovadora tecnología contenidos en un neumático usado.



Fig 25: Apoyo de carril

⁷ El primer producto para el sector ferroviario de GomaVial, un SRP o apoyo de carril, avanza en su homologación gracias a dos nuevos tramos de ensayo de vía convencional en Huelva y Bizkaia.

2.5. Antecedentes en la utilización de elastómeros en áreas infantiles.

Estas áreas han sido pensadas para dar a los más pequeños un espacio sin peligros, lleno de posibilidades para disfrutar del juego y de plena confianza para los padres.

El pavimento de seguridad que se instala en dichas áreas tiene numerosas cualidades que lo hacen único. Debemos destacar entre ellas; que es fácilmente reparable, altamente resistente a la intemperie, flexible, antideslizante, imputrescible, sin juntas, fácil de limpiar y la más importante de todas es su gran capacidad amortiguante ante impactos.^[15]

El pavimento Continuo de Seguridad formado por una capa de mortero de resina y SBR reciclado; aportando diferentes grosores dependiendo de la altura de caída libre del juego (HIC resultante), y una capa de terminación formada por mortero de resinas específicas y EPDM vulcanizado en color. Este sistema ofrece una solución limpia, segura y novedosa para la creación de zonas infantiles.

La aplicación principal de éste pavimento es en parques infantiles, ideado para minimizar los riesgos de lesiones producidos por las caídas de los niños desde los equipos de juego, aunque se adapta a cualquier espacio ofreciendo una completa seguridad. Todo esto se consigue adaptando los espesores del SBR a los homologados por las Normativas Europeas de Seguridad EN 1177.

Otra alternativa más económica que ofrece en el mercado de los pavimentos de seguridad, son los formados por una primera capa compuesta por un mortero de resina y SBR reciclado, y una segunda capa de terminación formada por mortero de resina coloreada y SBR coloreado in-situ.

A este sistema igual que al compuesto por EPDM, se le adaptan los diferentes grosores dependiendo del HIC del equipo de juego. Esta técnica esta orientada para minimizar costes y a su vez conseguir el servicio de seguridad requerido para un área infantil. Todo ello en cumplimiento de las Normativas Europeas de Seguridad vigentes EN 1177.

Si comparamos el pavimento de EPDM vulcanizado con el de SBR coloreado, técnicamente este último es muy similar, ya que alcanza la misma elasticidad a la hora de absorber impactos, y a su vez resiste de igual manera las posibles erosiones por la fricción del continuo paso de los usuarios. Donde encontraremos diferencias a tener en cuenta, es en el diseño, colorido del área y el coste; ya que el EPDM es más caro.

Este último sistema que consiste en colorear la resina con tintes estandarizados y realizar una mezcla, aglutinando los gránulos de caucho SBR para conseguir un mortero de color uniforme que se extiende como capa de terminación del pavimento de seguridad. En

esta terminación al ser coloreados los gránulos de SBR en superficie, tienden a obtener un mayor desgaste y pérdida de color por la fricción debido al uso de los usuarios.

Los pavimentos continuos de caucho (SBR) son sostenibles ya que en su fabricación se utiliza un elevado porcentaje de caucho reciclado. Siendo propiedades características del caucho su elasticidad; lo cual posibilita la obtención de un material resistente a la intemperie que cumple adecuadamente la función para la que ha sido diseñado.

2.5.1. Exigencias a cumplir por los pavimentos continuos de caucho.

Los pavimentos en general, y los continuos en particular, deben ser confortables, resistentes, duraderos, y no deben constituir peligro alguno para la salud o la seguridad de los usuarios. Por tanto debemos tener en cuenta:

2.5.1.1. Capacidad de amortiguamiento al impacto

En los pavimentos continuos de caucho. Se tendrá en cuenta el “Ensayo de HIC” que evalúa mediante un ensayo basado en el Criterio de Lesión en la Cabeza (HIC, Head injury Criteria) recogido en la Norma UNE-EN 1177.

2.5.1.2. La confortabilidad: “Factores de Diseño”

Nos dicen cuales deben ser los parámetros propios del pavimento:

- El tipo de material de la capa superior
- El tamaño de grano de SBR.
- El espesor de la capa de SBR.
- La resina.

2.5.1.3. La durabilidad: “Condiciones de Colocación”

Tales como las condiciones del entorno que se dan durante la instalación del pavimento tales como:

- La temperatura ambiente.
- La presencia de agua/lluvia.

2.5.1.4. “Factores Externos”

Factores que son independientes del pavimento y que hay que tener en cuenta:

- La temperatura ambiente.
- La arena o polvo del ambiente.
- Envejecimiento artificial según UNE-EN 14836.
- Envejecimiento natural.

Teniendo en cuenta como afectan estos factores a la capacidad de amortiguamiento; consideraremos el siguiente orden en disminución de su importancia:

- Espesor en los materiales.
- Tamaño de grano del SBR (TG_SBR).
- Otros factores (resina, temperatura, presencia de arena y tipo de EPDM).
- Incertidumbre del modelo.

En cuando al TG_SBR; el Ensayo HIC determina los siguientes límites:

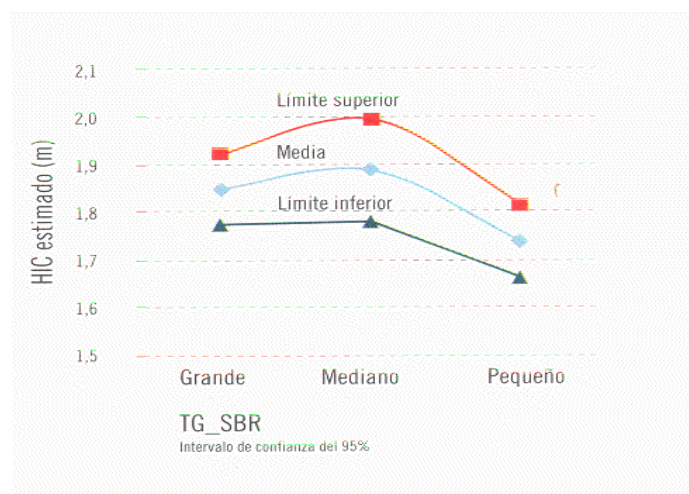


Fig 26: Determinación del HIC

2.5.1.5. Resistencia al desgaste por abrasión de los pavimentos continuos de caucho.

La resistencia al desgaste por abrasión esta relacionada con la durabilidad de pavimento,

Es decir, su resistencia al desgaste y deterioro es derivado del transito de peatones.

Por lo tanto un grado adecuado de resistencia al desgaste por abrasión reducirá el riesgo de deterioro. Lo cual debe ajustarse a la norma UNE-EN ISO 5470 para tejidos recubiertos de plástico o caucho.

En este desgaste por abrasión debemos tener en cuenta una serie de factores que afectan al diseño del material:

- El tipo de material de la capa superior (SBR o EPDM).
- La resina utilizada en la capa superior (resina de poliuretano).
- El porcentaje de resina en la capa superior.
- La maquinaria utilizada para realizar la mezcla.

2.5.2. Losetas absorbentes de impactos. Pavimentos de caucho antiácidas.

Las losetas y piezas de goma reciclada, son productos ecológicos, en los cuales aproximadamente el 90 % de sus componentes son cauchos ya utilizados (neumáticos), los cuales son triturados y seleccionados para su posterior uso.



Fig 27: Losetas en área infantil que no cumplen la Norma Europea UNE 1177

2.5.2.1. Requisitos generales.

- a). Instalación en llano, sin obstáculos
- b). Instalaciones sin filos cortantes
- c). Ausencia de componentes tóxicos (siguiendo las normativas al respecto)
- d). Cuando los suelos estén constituidos por material de relleno suelto, el grosor de la capa debe superar en 2 mm. para que la altura del relleno sea precisa en la amortiguación

2.5.2.2. Requisitos especiales:

- a).: Instalación en llano sin obstáculos
- b). Instalación sin filos cortantes
- c). Ausencia de componentes tóxicos.

Cuando los suelos estén compuestos por material de relleno suelto, el grosor de la capa debe superar en 200mm para que la capa de relleno sea precisa en la amortiguación. Y debe tener las siguientes características:

- a) Alturas de hasta 60 cms. de caída.
Hasta 60 cms. de altura sobre el suelo no se exige en éste capacidad amortiguadora. En este caso, por tanto, pueden instalarse los siguientes tipos de suelos: - Hormigón - Asfalto – Acerados.
- b) Alturas de hasta 100 cms. de caída.
Hasta 100 cms. de altura sobre el suelo, pueden instalarse los siguientes suelos sin que sea necesario un comprobante de sus cualidades amortiguadoras: - Césped - Superficie independiente - Otros aglomerados, canchos, etc.
- c) Alturas con caída superior a 100 cms. Para una altura superior a 100 cms. sobre el suelo, se debe instalar un pavimento subyacente homologado bajo test I IIC 1000 correspondiente a la máxima altura sobre el suelo autorizada.
- d) Información requerida a los proveedores del suelo Dos proveedores de los suelos deben proporcionar la siguiente información: Supuesta duración con cuidados y mantenimiento Comportamiento ante las llamas (Resistencia al Fuego) instrucciones de instalación información sobre su mantenimiento Periodicidad del mantenimiento Normativa cumplida en caso de requerirla el tipo de instalación

2.5.3. Amasado “in situ”.

2.5.3.1. Pasos previos

- a) Medir la superficie del parque.
- b) Medir la altura de los juegos para así conocer el espesor de base elástica que hay que instalar para que cumpla la norma EN -1177. En nuestro caso, dada la altura que tienen los juegos con 3cm de base elástica es suficiente.
- c) Diseñar el parque.
- d) Calcular las cantidades de materiales que vamos a necesitar. Para 3cm de base elástica se necesitan 20kg/m^2 de nuestro producto Elastech(caucho SBR) y un 11% sobre el peso del caucho en resina. Para el cm de capa de acabado se necesitan 10kg/m^2 de SBR encapsulado en color o de EPDM. En nuestro caso vamos a realizar un parque híbrido en el que parte del pavimento se realiza en EPDM y parte en SBR encapsulado en color. La cantidad de resina a añadir es del 22% sobre el peso del caucho.
- e) La instalación es recomendable realizarla sobre un soporte de hormigón o asfalto.

2.5.3.2. Preparación de la Superficie

Limpiar la superficie de polvo y suciedad que pudiera contener. La superficie ha de estar seca. Imprimir con la ayuda de una brocha el perímetro del parque y las patas de todos los juegos.

2.5.3.3. Instalación de la Base Elástica

- a) Seguidamente se procede a instalar la base elástica (SBR), para lo cual se introduce en la mezcladora por cada saco de SBR y 1.8L de resina.
- b) Se deja agitar durante unos minutos hasta obtener una mezcla homogénea. Se vierte el material en la carretilla y llevarlo a la zona de aplicación.
- c) Con la ayuda de una guía de 3cm extender y compactar el material.
- d) Repetir el proceso hasta finalizar la superficie.
- e) Dejar secar entre 6-8horas.
- f) Una vez transcurrido el tiempo procedemos a instalar la capa de acabado.

2.5.3.4.Instalación de la Capa Exterior Decorativa

- a) Se mezcla por cada saco de EPDM es de 3.5L de resina y se deja mezclar bien.
- b) Después empezamos por los dibujos. Con la ayuda de un hilo de acero le damos la forma deseada y lo dejamos posado en el suelo.
- c) Con la ayuda de la carretilla transportamos el material hasta la zona requerida.
- d) Extender y compactar el material.
- e) Repetir el proceso hasta finalizar el parque, extendiendo y compactando.
- f) La resina seca entre 6-8h y el curado completo se alcanza en 2- 3 días, es aconsejable proteger el perímetro del parque tal finalizar el trabajo para evitar que sea pisado hasta su secado.



Figura 28: Extendido y compactado del la capa decorativa



Figura 29: Capa decorativa de EPDM en área infantil (secado).

Consideramos emplear EPDM para la última capa ya que es más resistente al desgaste y los colores son más vivos; pero también se podría utilizar SBR encapsulado (SBR de colores) que no se suele utilizar ya que se desgasta más fácilmente y pierde el color con mayor facilidad (decoloración por rayos UV).

2.5.4. Cumplimiento administrativo:

Teniendo en cuenta todo lo anteriormente expuesto, en cuanto a las condiciones técnicas de obra (UNE-EN 1177) para la aplicación de SBR y EPDM.

Vamos a considerar que dichas condiciones técnicas se exigen en las distintas Administraciones públicas de la Región de Murcia, siendo de obligado cumplimiento y quedando recogidas en los Pliegos de Condiciones Técnicas, Jurídicas y Económico-Administrativas de las distintas licitaciones públicas, en las que se solicita el mencionado producto, siendo obligado su cumplimiento, no siendo admitidos a la licitación las empresas que las incumplan^[25].

En las áreas infantiles La mencionada Norma Europea en España no ha sido elevada a Ley, únicamente la Junta de Andalucía se aprobó para su aplicación por Decreto-Ley. Y debido a que no es una ley encontramos muchas áreas infantiles de forma que se aprecia en las fotografías siguientes; en la cuales los materiales de SBR y EPDM han sufrido un gran desgaste.



Fig 30: Área infantil mal conservada



Fig 31: Área infantil que presente endurecimiento.

Un reciente estudio de la ASPEC^[26] (Asociación Peruana de Consumidores y Usuarios), nos hace saber que hay unos 12.000 parques, de los cuales un 73% están en mal estado y el 90% están realizados con materiales no idóneos. Por lo tanto nos encontramos con una Situación Actual de los Parques Infantiles en la que se ha perdido la Seguridad, Estética y Funcionalidad; características que no debe ser Incompatibles.

Para evitar esta situación se crean asociaciones con la iniciativa de promover acciones como para mejorar la situación de las áreas infantiles; lo cual es muy importante, implicando un nivel de compromiso, vigilancia y cuidado de los niños de comunidad.⁸

Podemos que los principales problemas que se presentan en las áreas de juego son debidos a que los aditivos externos pierden de propiedades antiestáticas resultantes de la abrasión de la superficie y la migración en el polímero y se

⁸ Sábado, 12 Octubre 2013

presentan dificultades que implica la producción de un recubrimiento uniforme. También pueden presentarse problemas de impresión y sellado cuando el revestimiento no es uniforme.

Estas asociaciones se encargan de que en los Parques Infantiles exista la necesidad de que sus productos sean de calidad, se de importancia al diseño y estén certificados mediante la norma europea la más exigente del mundo en esta materia. Ya que existen graves lesiones que se pueden producir en la cabeza de los niños; por lo tanto debe haber una característica determinada por la norma europea en el revestimiento de las áreas infantiles que cumpla las normas de amortiguación del impacto mencionadas en dicha norma (EN 1177:2008)

3. Técnicas experimentales.

En este trabajo estudiamos las características de dos elastómeros; SBR y EPDM, que teniendo propiedades diferentes en cuanto a la abrasión y el amortiguamiento; en algunos casos se complementan en aplicaciones.

Se llevaron a cabo pruebas de caracterización sobre el material tales como Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Análisis Termogravimétrico (TGA) y Espectrometría de Luz Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

3.1. Preparación de muestras:

Las muestras de SBR han sido adquiridas a la empresa R.N.C (Reciclaje de Neumáticos y Caucho, S.L), Ceutí, Murcia. Por lo tanto son muestras obtenidas del reciclado de ruedas. Por lo tanto es un material que viene vulcanizado. Que comparamos con muestras de EPDM.

Tanto el EPDM como el SBR los cortamos unos trozos y posteriormente se introducen en nitrógeno líquido para poder triturarlos en el molino de Cuchillas



Fig: 32: Fragmentos de SBR

Debemos preparar las muestras para ser observadas mediante técnicas de microscopía electrónica de barrido (MEB) para caracterizar materiales poliméricos. Utilizando microscopía electrónica de barrido podemos determinar, por ejemplo, la forma, tamaño y distribución del tamaño del material lo cual es útil para seguir una cinética de formación, dispersión y compatibilidad de las fases presentes, estudios

de degradación, etc. De igual manera, las observaciones de microscopía electrónica de transmisión Permiten estudiar procesos de cristalización y segregación de las diferentes fases de polímeros, miscibilidad de fases, mecanismos de nucleación, etc.^[11]

Un aspecto de suma importancia es la condición que debe de presentar una muestra para ser observada mediante la microscopía electrónica. En el caso de la microscopía electrónica de transmisión la muestra debe de tener como principales características: espesor igual o menor a los 100 nm, contraste y estabilidad al haz de electrones.

Una vez troceado el SBR podemos ver que los colores presentan un aspecto ennegrecido, debido al negro de carbono; el cual no deja que brillen los colores.



Fig 33: Vista de frente del molino de cuchillas



Fig34: Molino de laboratorio

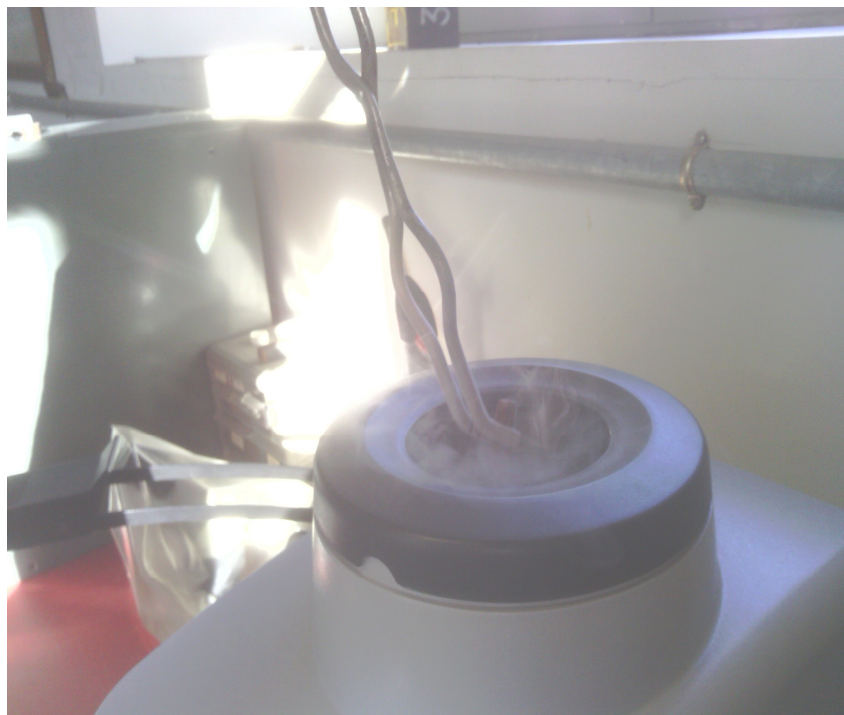


Fig 35: congelador de muestras

Cuanto más delgada queramos hacer una sección del polímero más endurecido ha de estar el mismo. Y la manera más directa de endurecer ciertos materiales es mediante congelación.

3.2. Microscopia electrónica de barrido.

La microscopía electrónica de barrido es útil para caracterizar una superficie [Mallon y McGill 1999]^[29].

Primeramente se sumerge la muestra durante 72 horas en éter de petróleo a temperatura ambiente a fin de que el solvente diluya la fase SBR no vulcanizada y la extraiga, lo cual nos permite observar dominios asociados a dicha fase. Posteriormente la muestra es fracturada criogénicamente, para ello se sumerge el material hinchado en éter de petróleo bajo nitrógeno líquido y se fractura. Luego se deja evaporar el solvente y se coloca la muestra sobre un taco de aluminio de 1cm de diámetro y finalmente es bañada en oro.

Se obtuvieron micrografías de la superficie de fractura de cada muestra utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido Zeiss SupraTM 40.

Los trozos de SBR (del reciclado de ruedas) los obtenemos de un aglomerado, tipo loseta que viene compactado con resina de poliuretano. Después lo pasaremos a un molino para obtener una granulación adecuada para observar al microscopio electrónico.

Con el EPDM se procederá de la misma forma si fuera necesario. Las láminas deben ser finas y tener el tamaño adecuado para ser observadas mediante un portaobjetos y situar el cubreobjetos encima.

3.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La Calorimetría de barrido diferencial (en inglés: *Differential Scanning Calorimetry* o DSC) es una técnica termoanalítica en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura. La muestra y la referencia son mantenidas aproximadamente a la misma temperatura a través de un experimento.



Fig36: .Calorímetro de barrido diferencial

En DSC, es sobre todo la transición vítrea que se evalúa. Además de esto, el método permite que los procesos de cristalización y de fusión se analicen y se evalúen. Sobre la base de estos efectos a menudo es también posible identificar los polímeros implicados. Las reacciones químicas también pueden ser investigadas.

3.3.1. Métodos de medición

Generalmente, el programa de temperatura para un análisis DSC es diseñado de tal modo que la temperatura del portador de muestra aumenta linealmente como función del tiempo. La muestra de referencia debería tener una capacidad calorífica bien definida en el intervalo de temperaturas en que vaya a tener lugar el barrido. El principio básico subyacente a esta técnica es que, cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más (o menos) calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. El que fluya más o menos calor a la muestra depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico.

Por ejemplo, en tanto que una muestra sólida funde a líquida se requerirá que fluya más calor a la muestra para aumentar su temperatura a la misma velocidad que la de referencia. Esto se debe a la absorción de calor de la muestra en tanto ésta experimenta la transición de fase endotérmica desde sólido a líquido. Por el contrario, cuando la muestra experimenta procesos exotérmicos (tales como una cristalización) se requiere menos calor para alcanzar la temperatura de la muestra.

Determinando la diferencia de flujo calorífico entre la muestra y la referencia, los calorímetros DSC son capaces de medir la cantidad de calor absorbido o eliminado durante tales transiciones. La DSC puede ser utilizada también para determinar cambios de fase más sutiles tales como las transiciones vítreas. La DSC es utilizada ampliamente en la Industria como instrumento de

control de calidad debido a su aplicabilidad en valorar la pureza de las muestras y para estudiar el curado de los polímeros.^[3]

Una técnica alternativa a la DSC es el análisis térmico diferencial (DTA). En esta técnica la magnitud constante no es la temperatura sino el flujo calorífico que se comunica a muestra y referencia. Cuando muestra y referencia son calentadas de modo idéntico, los cambios de fase y otros procesos térmicos producen una diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia. Ambas DSC y DTA proporcionan, pues, información similar. No obstante, la DSC es más utilizada que la DTA.

3.3.2. Curvas DSC

El resultado de un experimento DSC es una curva de flujo calorífico *versus* temperatura o *versus* tiempo. Existen dos convenciones diferentes al representar los efectos térmicos: las reacciones exotérmicas que exhibe la muestra pueden ser mostradas como picos positivos o negativos dependiendo del tipo de tecnología o de instrumentación utilizadas en la realización del experimento.

Los efectos sobre o bajo una curva DSC pueden ser utilizados para calcular entalpías de transiciones. Este cálculo se realiza integrando el pico correspondiente a una transición dada. Así, la entalpía de la transición puede ser expresada por la siguiente ecuación:

$$\Delta H = KA$$

Donde ΔH es la entalpía de la transición, K es la constante calorimétrica y A es el área bajo la curva. La constante calorimétrica variará de instrumento a instrumento, y puede ser determinada analizando una muestra bien caracterizada con entalpías de transición conocidas.

3.3.3. Aplicaciones

3.3.3.1. Análisis morfológico de materiales

La calorimetría de barrido diferencial puede ser utilizada para medir varias propiedades características de una muestra. Usando esta técnica es posible caracterizar procesos como la fusión y la cristalización así como temperaturas de transiciones vítreas (T_g). La DSC puede ser también utilizada para estudiar la oxidación, así como otras reacciones químicas.^[1]

Las transiciones vítreas se presentan cuando se aumenta la temperatura de un sólido amorfo. Estas transiciones aparecen como una alteración (o peldaño) en la línea base de la señal DSC registrada. Esto es, debido a que la muestra experimenta un cambio en la capacidad calorífica sin que tenga lugar un cambio de fase formal.^[3]

A medida que la temperatura aumenta, un sólido amorfo se hará menos viscoso. En algún momento las moléculas pueden obtener suficiente libertad de movimiento para disponerse por sí mismas en una forma cristalina. Esto es conocido como temperatura de cristalización (T_c). Esta

transición de sólido amorfo a sólido cristalino es un proceso exotérmico y da lugar a un pico en la curva DSC. A medida que la temperatura aumenta, la muestra alcanza eventualmente su temperatura de fusión (T_m). El proceso de fusión resulta evidenciado por un pico endotérmico en la curva DSC. La capacidad para determinar temperaturas de transición y entalpías hace de las curvas DSC una herramienta valiosa para producir diagramas de fase para diversos sistemas químicos.

Al igual, actualmente se usa en la caracterización de polímeros; es decir en la determinación de sus temperaturas de transición vítrea, puntos de fusión, calor específico y otras propiedades intrínsecas.^[4]

En los últimos años esta tecnología ha sido involucrada en el estudio de materiales metálicos. La caracterización de este tipo de materiales con DSC no es todavía fácil debido a la escasez de bibliografía al respecto. No obstante, es sabido que es posible utilizar DSC para encontrar temperaturas solidus y liquidus de una aleación metálica, pero las aplicaciones más prometedoras son, por ahora, en el estudio de precipitaciones, zonas Guiner Preston, transiciones de fase, movimiento de dislocaciones, crecimiento de grano, etc.

3.3.3.2. Estudio de cristales líquidos

La DSC puede también ser utilizada para el estudio de cristales líquidos. En tanto pueden ser definidos como transiciones entre sólidos y líquidos, también pueden ser considerados como un tercer estado, que exhibe propiedades de ambas fases. Éste líquido anisótropo es conocido como un líquido cristalino o un estado mesomorfo. Utilizando la DSC, es posible caracterizar los pequeños cambios energéticos que acompañan a las transiciones desde un sólido a un cristal líquido y desde un cristal líquido a un líquido isótropo.

3.3.3.3. Estabilidad de una muestra

La utilización de la calorimetría diferencial de barrido para estudiar la estabilidad a la oxidación de muestras requiere, generalmente, una cámara de muestra hermética. Generalmente, tales ensayos se hacen isotérmicamente (a temperatura constante) cambiando la atmósfera de la muestra. Primeramente, la muestra es sometida a la temperatura de ensayo deseada bajo una atmósfera inerte, usualmente nitrógeno. Después, se adiciona oxígeno al sistema. Cualquier oxidación que tenga lugar es observada como desviación de la línea base. Tales análisis pueden ser utilizados para determinar la estabilidad y las condiciones de almacenamiento óptimo de un compuesto.

3.3.3.4. Industria farmacéutica

La DSC es de utilización frecuente en las industrias farmacéuticas y de polímero^[8] Para químicos de polímeros, la DSC es una herramienta común para estudiar procesos de curado, que permite el ajuste fino de propiedades poliméricas. El entrecruzamiento (*cross-linking*)^[9] de moléculas

poliméricas que tiene lugar en el proceso de curado es exotérmico y da lugar a un pico positivo en la curva DSC que usualmente aparece sucesivamente a la transición vítrea. En la industria farmacéutica es necesario disponer de fármacos y drogas bien caracterizados para definir parámetros de procesado y a efectos de dosificación clínica. Por ejemplo, si es necesario administrar un fármaco en forma amorfa, es deseable procesar el fármaco a temperaturas por debajo de aquella a la que la cristalización pueda presentarse.

3.3.3.5. Investigación alimentaria

En investigación en alimentaria,^[10] la DSC se utiliza conjuntamente con otras técnicas térmicas analíticas para determinar la dinámica del agua. Cambios en la distribución del agua pueden ser correlacionados con cambios en la textura. De modo similar a lo que sucede en ciencia de materiales, también puede ser analizado el efecto del curado sobre los productos preparados. El registro de las curvas DSC encuentra también aplicación en la valoración de la pureza de fármacos y polímeros. Esto es posible debido a que el intervalo de temperaturas en que funde una mezcla de compuestos es dependiente de sus cantidades relativas. Este efecto es debido a un fenómeno conocido como depresión del punto de congelación, que se presenta cuando se adiciona a una solución un soluto extraño. (La disminución del punto de congelación del agua por adición de un anticongelante es la que, al evitar la formación de hielo, funcione el automóvil en invierno). Consecuentemente, los compuestos menos puros exhibirán un ensanchamiento del pico de fusión que comienza a temperaturas más bajas que un compuesto puro.

3.2.3.6. Estudio de procesos biológicos

La calorimetría diferencial de barrido ha encontrado aplicaciones en el establecimiento de rutas metabólicas,^[11] en taxonomía bacteriana y fúngica^[12] y en infectividad.^[13]

3.3.3.7. Estudios en el EPDM

Cuando aplicamos una Calorimetría de análisis diferencial (DSC) al EPDM, vamos a estudiar en realidad la influencia de la cristalinidad en las curvas de DSC usando diferentes tipos EPDM.

Los polímeros semicristalinos presentan un pico endotérmico en la curva de DSC que es debido a la fusión de los cristalitos. El grado de cristalinidad del material se puede determinar a partir del área del pico.

El área del pico se evaluó construyendo las tangentes, mediante extrapolación de las secciones de la curva, para evaluar así la transición vítrea y después el pico de fusión.

Mediante este tipo de análisis podemos ver el comportamiento de los distintos tipos de EPDM; ya que nos da información sobre las diferentes estructuras macromoleculares que se pueden presentar.

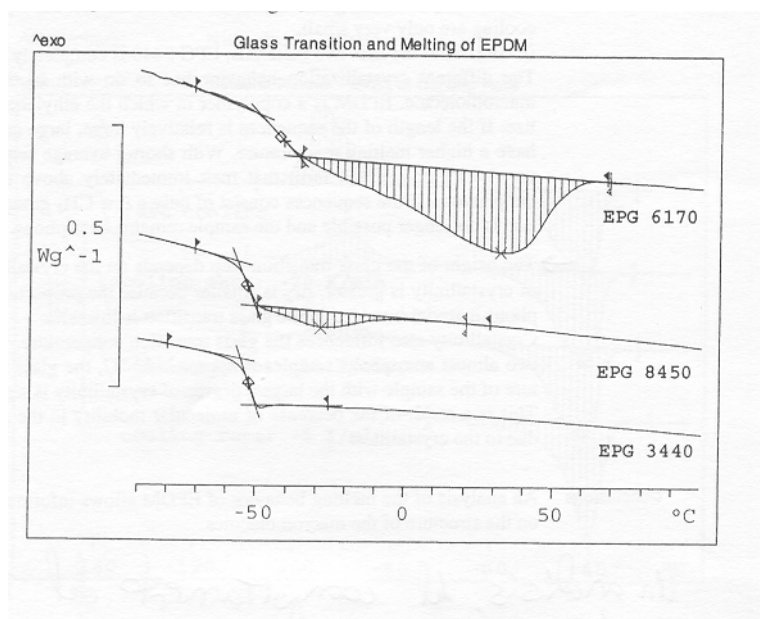


Fig 37: Los tres tipos de EPDM difieren en su comportamiento de cristalización.

Más detalladamente podemos decir que en este tipo de análisis estamos viendo la cristalización y la fusión de los materiales; por lo tanto la cristalinidad de los elastómeros puede ser investigada por DSC. Y según el análisis veremos que por encima de la temperatura de transición vítrea. Los cristalitas se derriten dando lugar a un pico endotérmico de medición. La anchura del pico, la posición temperatura y área proporcionan información sobre la estructura del material.

El área del pico permite que el grado de cristalinidad sea evaluado. Cuanto mayor es la proporción de cristalitas, mayor será el pico. El rango de temperatura de pico proporciona información que se relaciona con el tamaño y el grado de perfección de los cristalitas. Cristalitas más grandes y mejores funden a temperaturas de fusión. Si se utilizan temperaturas de fusión y áreas de los picos para obtener información sobre el tamaño de cristalitas, los polímeros difieren en el punto de fusión. Luego esta diferencia se puede usar para identificar polímeros.

3.4. Análisis Termogravimétrico (ATG).

El análisis termogravimétrico es otro tipo de ensayo térmico, el cual es utilizado para determinar la presencia de compuestos volátiles absorbidos y para identificar la temperatura a la cual la degradación de un material comienza. En este ensayo se registra el peso de la muestra continuamente a medida que la temperatura se incrementa a una velocidad constante por medio de una balanza térmica.

Pérdidas de peso por parte de la muestra ocurre cuando los volátiles desaparecen o cuando la degradación del material ocurre a mayores temperaturas. El equipo utilizado para este ensayo es uno de alta precisión, debido a que las pérdidas de peso a registrar son bien pequeñas, pero también debido a que hay que evitar fuerzas de convección se formen dentro de la cámara de calentamiento y debido a los cambios de densidad del ambiente gaseoso. También es importante evitar la de condensación de volátiles sobre el aparato de pesado ^[14].

Cuando se calienta una muestra, a menudo pierde masa. Esta pérdida de masa puede ser causada por la vaporización o una reacción química que implica la formación de productos gaseosos. Estos compuestos son los evolucionaron a partir de la muestra. Si el gas de purga utilizado no es inerte, la muestra también puede reaccionar con el mismo. En algunos casos, la cantidad de masa de la muestra también aumentar, por ejemplo en la oxidación debido a que el producto de reacción formado es un sólido.

En análisis termogravimétrico (TGA) se mide el cambio en la masa de una muestra como una función de la temperatura o el tiempo.

TGA permite que la información sobre las propiedades de la muestra y su composición a obtener. Si la muestra se descompone como resultado de una reacción química, la masa de la muestra a menudo cambia en una manera escalonada. La temperatura a la que se produce este paso proporciona información sobre la estabilidad del material de muestra en la atmósfera utilizada.

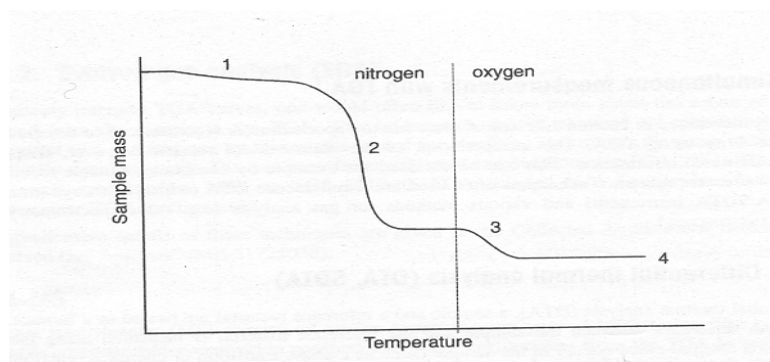


Fig. 38: Esquema curva TGA

Mediante la curva que se muestra el material seguirá los pasos: (1) pérdida de masa a través de la evaporación de los componentes volátiles, (2, 3) pirólisis y combustión de carbón en el cambio de un material inerte a una atmósfera oxidante, (4) residuos

3.4.1. Análisis de negro de carbono en elastómeros por TGA

Este análisis nos da el contenido de negro de carbono en los elastómeros; basándose en principio en el residuo que queda después de la pirólisis del polímero bajo gas inerte; que consta de negro de carbón y ceniza inorgánica. El negro de carbono se quema al cambiar a una atmósfera rica en oxígeno. Esta etapa de combustión corresponde aproximadamente al contenido de relleno de negro de carbono del material de partida.

El modelo que vamos a seguir solo es válido si no se forma negro de carbono durante la pirólisis. De lo contrario, será necesario un análisis más detallado de la etapa de combustión del carbono.

El análisis del polímero y negro de carbono determinados por las mediciones de TGA concuerdan muy bien con los valores dados en las formulaciones de elastómeros. Para el contenido de negro de carbono, la diferencia máxima entre el valor dado para la formulación de elastómero y que se determina por TGA es 1,2%. La diferencia tiene que ver con el contenido de azufre.

3.4.2. Análisis de negro de carbono en SBR (elastómeros con diferentes grados de reticulación)

Podemos decir que el SBR esta unido a muy pocos tipos de caucho, y que se produce muy poco de negro de humo en la pirolisis. Esto significa que el contenido de carga de negro de carbono se puede determinar con relativa facilidad y precisión. Esto muestra su uso de muestras tales como L_SBR con diferentes grados de reticulación. Como podemos ver en la siguiente figura:

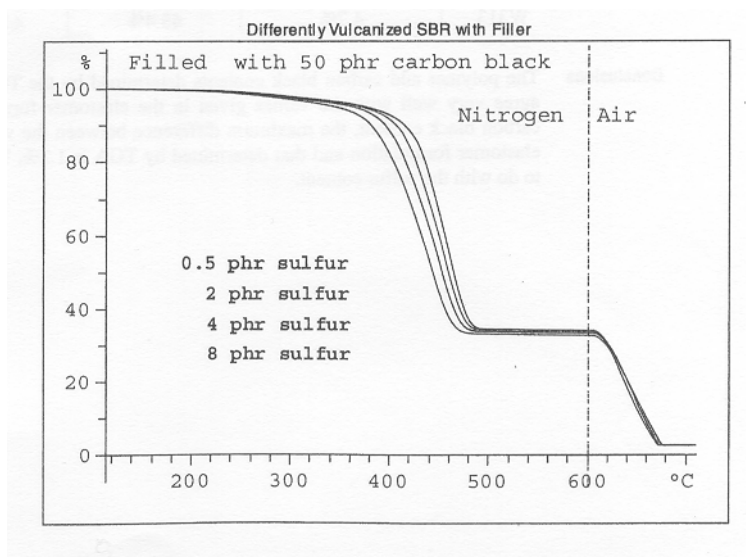


Fig 39: Curva según el grado de vulcanización del SBR

Como podemos ver en la grafica la velocidad de la reacción en pirólisis (zona del Nitrógeno) de SBR reticulado con azufre depende del contenido en azufre. El negro de carbón se quema en la conmutación de la atmósfera de nitrógeno a aire a 600 ° C. Según esto el SBR, está formado sólo alrededor de 1% de negro de carbono durante la pirólisis. Por consiguiente, el contenido de relleno de negro de carbono puede determinarse con buena precisión mediante TGA.

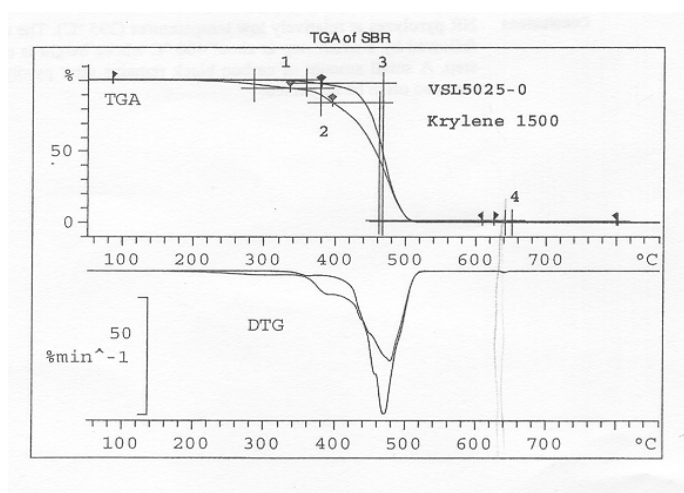


Fig 40: modelo de TGA a seguir en el SBR

Las curvas de medición que se muestran en la degradación térmica del SBR dependen de las condiciones de polimerización. Polimerizado por emulsión el SBR contiene componentes más volátiles que el SBR polimerizado por solución.

Nuestro modelo será un SBR : 1500 KryLene en cual la curva DGT (curva derivada que evalúa el proceso), nos muestra un pico justo antes de la pirólisis real en torno a 400 ° C. y veremos que el SBR polimerizado en solución no muestra este paso.

Con ambos materiales, el paso principal de la pirólisis produce un pico en la curva DTG, con un máximo a aproximadamente 470 ° C. La pirólisis de SBR produce sólo una pequeña cantidad de negro de carbono (apros 0,3%) El contenido de cenizas es también baja (aproximadamente 0,2%).

Teniendo en cuenta los análisis TGA, DSC y modelos a seguir; podemos encontrar una serie de parámetros que diferencian los elastómeros. Como nos muestra la siguiente tabla:

Caucho	TGA		DSC				Contenidos
	Tp (°C)	Wc (%)	Tg (°C)	Cp (J/Kg)	Tm (°C)	Δh_m (J/g)	
SBR	475	0.3..0.4	-50 (E-SBR)				Depende del grado de vulcanización
EPDM	480	0.05-.0.4	-53..-43	0.4..0.5	-40--60	0 hasta 80	Larga variación en cristalinidad
NR	375	0.2	-60	0.46	20	4	
BR	475		-100				
NBR	475	0.6	-32..-20	0.4	50	8	

Tabla 8: Resumen: Características de los elastómeros.

En esta tabla podemos ver los valores a comparar; según los modelos a seguir de los distintos elastómeros de nuestras. Y por lo tanto veremos como varia la forma real de la curva en la transición vítrea; la cual varía en función de la historia térmica y mecánica de la muestra. Si el material se almacena por debajo de la temperatura de transición vítrea, se somete a tensión mecánica o se enfría lentamente hasta el estado vítreo, a menudo se puede observar un pico junto a la etapa de transición vítrea en el calentamiento. El pico se debe a la relajación de entalpía; siendo esto la transición vítrea, T_r , y el cambio en la capacidad calorífica a la transición vítrea, C_p

Por lo tanto podemos concluir diciendo que los efectos térmicos básicos de los elastómeros nos los pueden presentar como materiales amorfos y semicristalinos

que sufren una transición vítrea después de enfriar a una temperatura suficientemente baja. Por encima de la transición vítrea, el material es un líquido, es decir, presenta un estado más o menos viscoso. La reticulación a través de la vulcanización no cambia esta situación. La vulcanización sin embargo, no restringe el flujo a una extensión tal que el material conserva su forma^[23].

Las moléculas pueden realizar reordenamientos -líquido específico en un rango de temperatura determinado-. Y como consecuencia por debajo de la temperatura de transición vítrea, se producen reordenamientos moleculares; podemos decir que los materiales están congelados. Es decir; el material está en un estado vítreo.

En la mayoría de los casos los compuestos de caucho contienen más azufre del que es soluble en el respectivo elastómero a temperatura ambiente. Usualmente, sin embargo, se logra una disolución completa durante el mezclado cuando la temperatura de mezclado es lo suficientemente alta como para derretir el azufre. Durante el enfriamiento se forma una solución supersaturada en el compuesto, como fuente de cristales de azufre visible en la Superficie como consecuencia de la migración.

La cristalización ocurre una vez que se alcanza el límite de solubilidad. La velocidad de migración depende del contenido de carga y del elastómero. Compuestos altamente cargados presentan una velocidad de migración más baja. Y como consecuencia significativamente, más azufre es soluble en NR y SBR que en NBR, EPDM o IIR

3.5. Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X de dispersión de longitud de onda

La **espectroscopia de rayos X** es un nombre genérico que abarca todas aquellas técnicas espectroscópicas utilizadas para determinar la estructura electrónica de los materiales mediante excitación por rayos X. La espectroscopia de rayos X tiene una amplia gama de aplicaciones, en especial en la determinación de estructuras cristalinas y muestras sólidas.

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética con una energía muy superior a la radiación ultravioleta que permite su absorción por los electrones de core. Los rayos X son especialmente capaces de penetrar estructuras cristalinas: su longitud de onda, de un orden de magnitud igual al de las distancias interatómicas, hace que se difracten, produciendo los patrones de difracción del cristal.

3.5.1. Técnicas espectroscópicas de rayos X

La absorción, difracción, emisión, fluorescencia y dispersión de los rayos X se utilizan en muchas técnicas espectroscópicas que nos aportan información sobre la estructura y la composición de la materia:

a) La difracción de rayos X en materiales cristalinos se utiliza para obtener su estructura cristalina.

b) La fluorescencia de rayos X nos aporta información sobre la superficie de la muestra.

c) Emisión electrónica Auger.

4.- Resultados.

4.1. Microscopia electrónica de barrido

Tanto de SBR como de EPDM se preparan unas muestras de 25 mm²; que se colocan sobre un portamuestras de aluminio y se cubren con una cinta adhesiva de carbono coloidal (cinta de doble cara) para una mejor observación.

Las muestras no se metalizan, y para observarlas al microscopio electrónico se tiene que hacer bajo nivel de vacío (70 Pa); es decir, empeoramos el vacío.

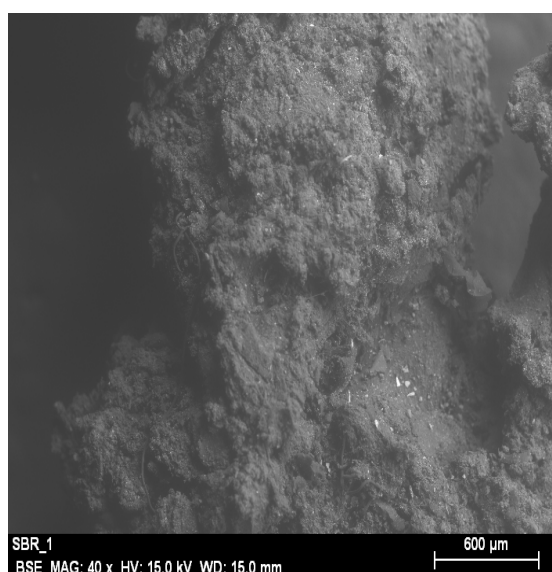


Fig 41 : vista al microscopio de SBR

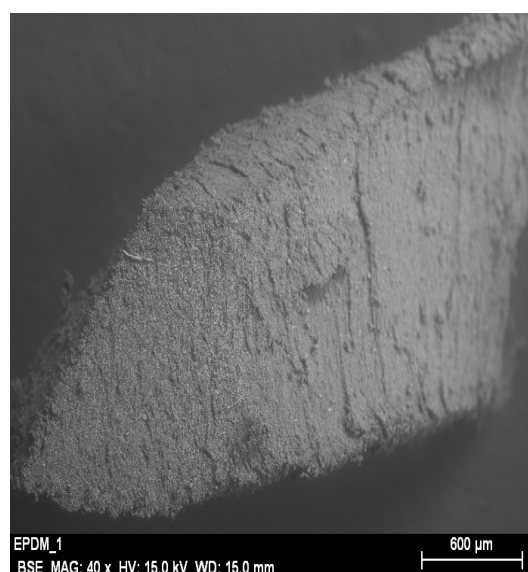


Fig 42: vista al microscopio de EPDM

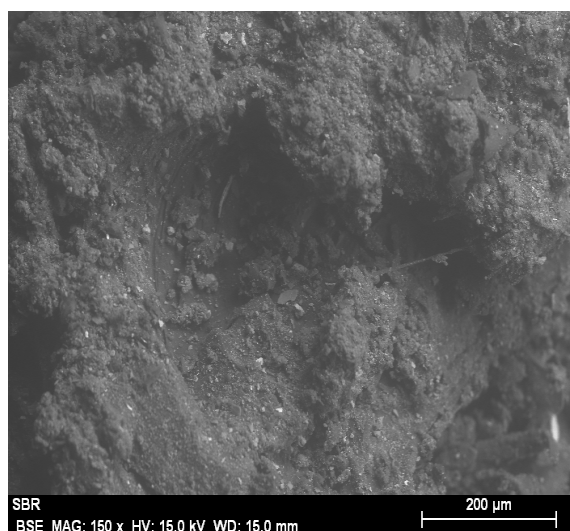


Fig 43: vista al microscopio de SBR

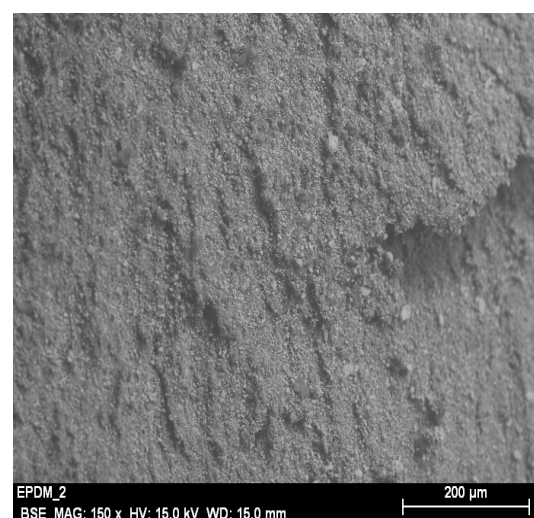


Fig 44: vista al microscopio EPDM

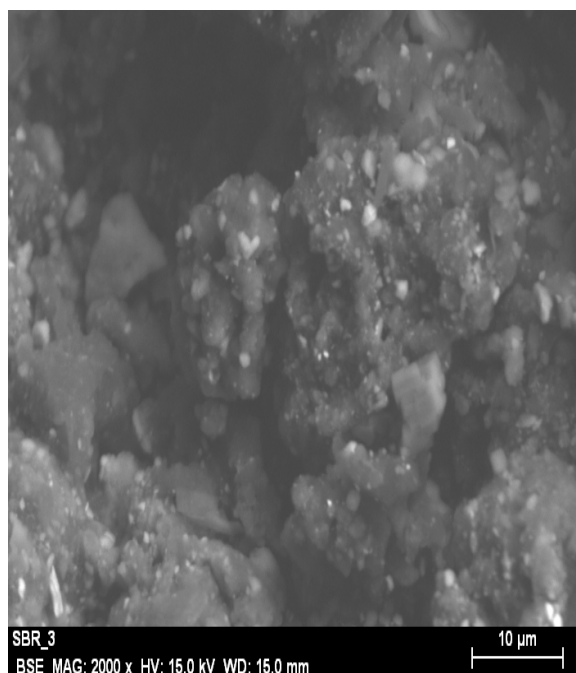


Fig 45: vista al microscopio de SBR



Fig 46: vista de estructuras cristalinas en EPDM

En estas vistas se puede apreciar una señal mas clara al aumentar “Z” que en el EPDM la señal es más clara, luego esto es debido a la mayor cantidad de carbonato (CaCO_3) con respecto al SBR, compuesto de relleno que se puede añadir para abaratar y aumentar la resistencia.

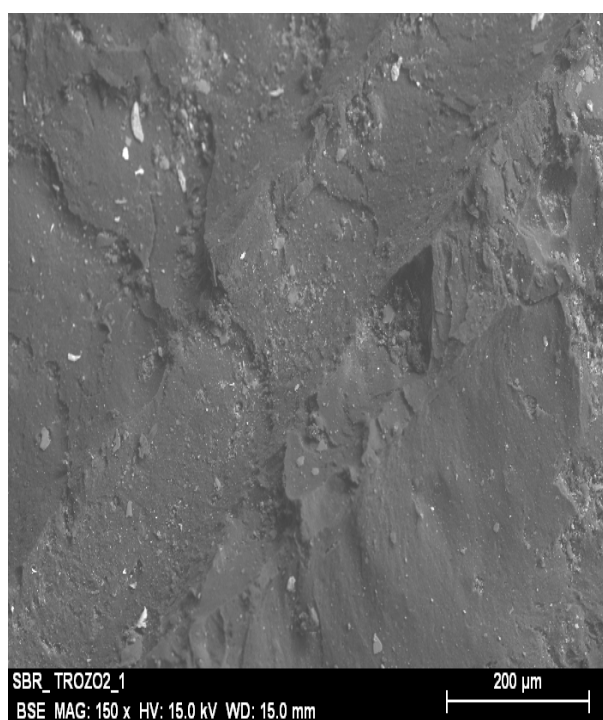


Fig 47: vista al microscopio de SBR

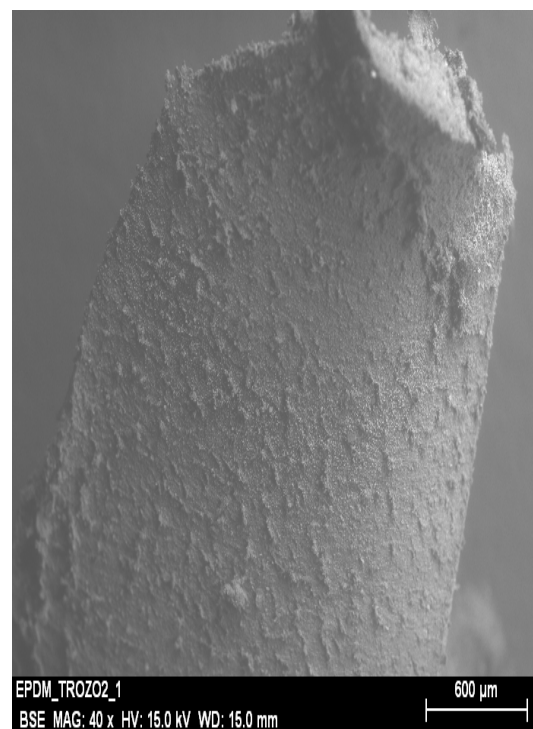


Fig 48: vista al microscopio de EPDM

4.2. Análisis Termogravimétrico (TGA)

El calorímetro registra el flujo de calor a medida que aumenta la temperatura, tanto para la muestra como para una referencia, generando un termograma como el que se muestra.

Según el modelo de análisis tipo Buna; analizamos medidas termogravimétricas en diferentes tipos de EPDM no vulcanizado.

Las curvas de TGA de caucho EPDM muestran sólo un paso para bajar de peso claro. Los compuestos volátiles junto con el negro de carbono formado durante la pirólisis y la cuenta de ceniza residual por menos de 1% de la masa inicial.

La pirólisis del polímero da lugar a un pico en la curva DTG con un máximo a aproximadamente 480 ° C. Esta temperatura depende ligeramente del tipo de EPDM medido.

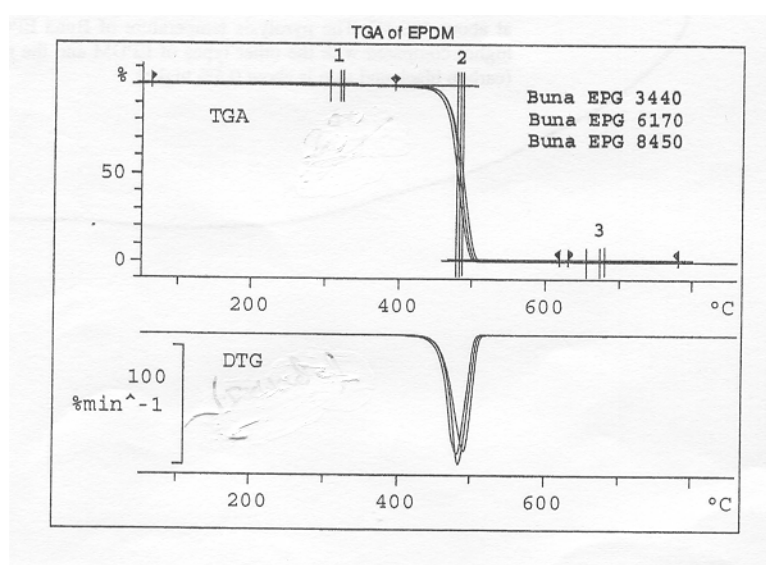


Fig 49: Análisis TGA que diferencia los tipos de EPDM

La pirólisis del polímero da lugar a un pico en la curva DTG (derivada) con un máximo aproximadamente 480 ° C. Esta temperatura depende ligeramente del tipo de EPDM medido^[13].

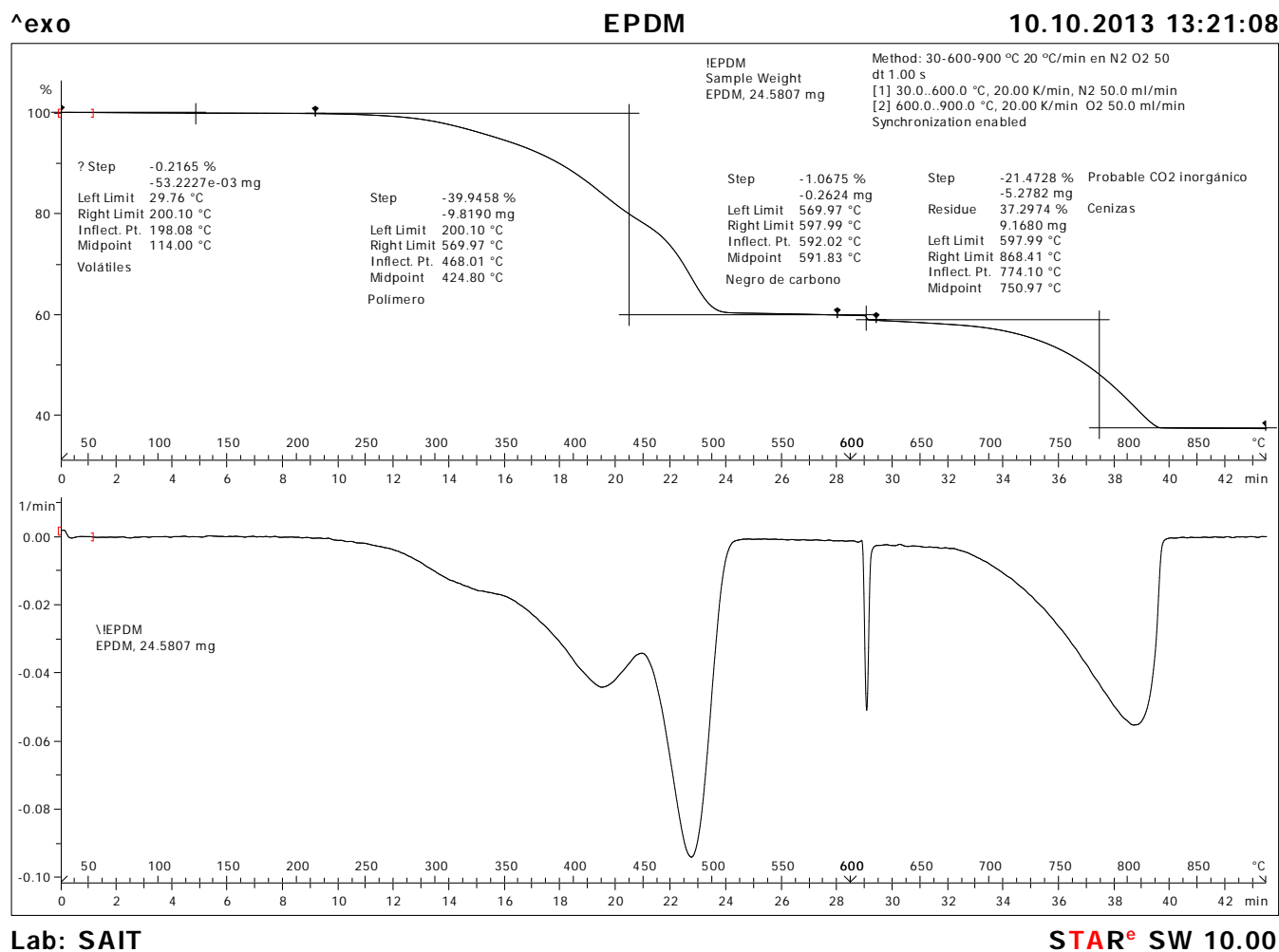


Figura 50: Curva termogravimétrica (línea superior) y curva termogravimétrica derivada (línea inferior)

Las curvas de TGA de caucho EPDM muestran sólo un paso para bajar de peso. Debido a la pérdida de los compuestos volátiles junto con el negro de carbono, esto se produce durante la pirólisis y la masa de ceniza residual en este caso en del orden: 37.29 % de la masa inicial y cuyos componentes son sílice SiO_2 y CaO su mayor parte.

En este estudio hasta 610°C se produce la pirólisis (atm N_2), y a partir de 610°C hasta más de 900°C se produce la combustión (atm O_2).

La variación que se presenta en la temperatura de pirólisis; es debida a diferente cantidad de cada uno de los potimeros., tambien a la reticulación, y al % de aditivos.

4.2.1. Análisis específico:

Este tipo de análisis nos permite detectar en la muestra la presencia de varios tipos de iones en las cenizas:

- Si :Silice (SiO)).
- Ca: Ca (CaO)
- Ca: Como calcita y Dolomita

Analíticamente vemos que entre 580°C y 625°C no existe salto; lo cual quiere decir que el EPDM tiene menos negro de carbono que el SBR, y por lo tanto menos **carácter antiestático**.

4.2.2. Análisis de la cristalinidad del polímero:

La cristalinidad en los polímeros varía según los aditivos y también el carácter antiestático que funciona mejor en SBR que en EPDM ya que el SBR tiene menor cristalinidad. El aditivo antiestático emigra más fácilmente a través de la fase amorfa del polímero.

Distintos materiales pueden ser utilizados para aumentar la conductividad del polímero y para evitar la acumulación de carga. Aditivos antiestáticos externos están disueltos en un vehículo apropiado. El elastómero se puede recubrir con el aditivo por pulverización o inmersión.

Los principales inconvenientes de aditivos externos son la pérdida de propiedades antiestáticas resultantes de la abrasión de la superficie y la migración en el polímero y las dificultades que implica la producción de un recubrimiento uniforme. Problemas de impresión y sellado pueden ocurrir si el revestimiento no es uniforme.

Aditivos antiestáticos internos se incorporan en la matriz de polímero. Ellos migran a la superficie del polímero y, en general mediante por dos mecanismos:

- Como lubricantes, en el que la fricción caso y, por lo tanto, se reduce la generación de carga estática
- Al proporcionar un camino conductor que disipa la carga estática a la atmósfera. El camino conductor consiste en una capa delgada de agua, que el aditivo antiestático absorbe de la atmósfera.

Por lo tanto podemos hacer una elección cu cuidadosa del aditivo antiestático, La velocidad a la que el efecto antiestático se desarrolla y su duración pueden ser optimizados. Estos factores son principalmente funciones de la tasa de migración del aditivo a la superficie del polímero y su velocidad de eliminación de la superficie.

4.2.3. Análisis en el SBR según el modelo :

Los componentes volátiles, el negro de carbono formado durante la pirólisis y la ceniza residual puede ser descuidado por las muestras de EPDM. La pirólisis se produce típicamente a aproximadamente 480 ° C. La temperatura de pirólisis de **Buna EPG6170** es de aproximadamente 10 K más elevada en comparación con los otros tipos de EPDM y el residuo después de la pirólisis (negro de carbón y cenizas) es de aproximadamente 0,5% mayor.

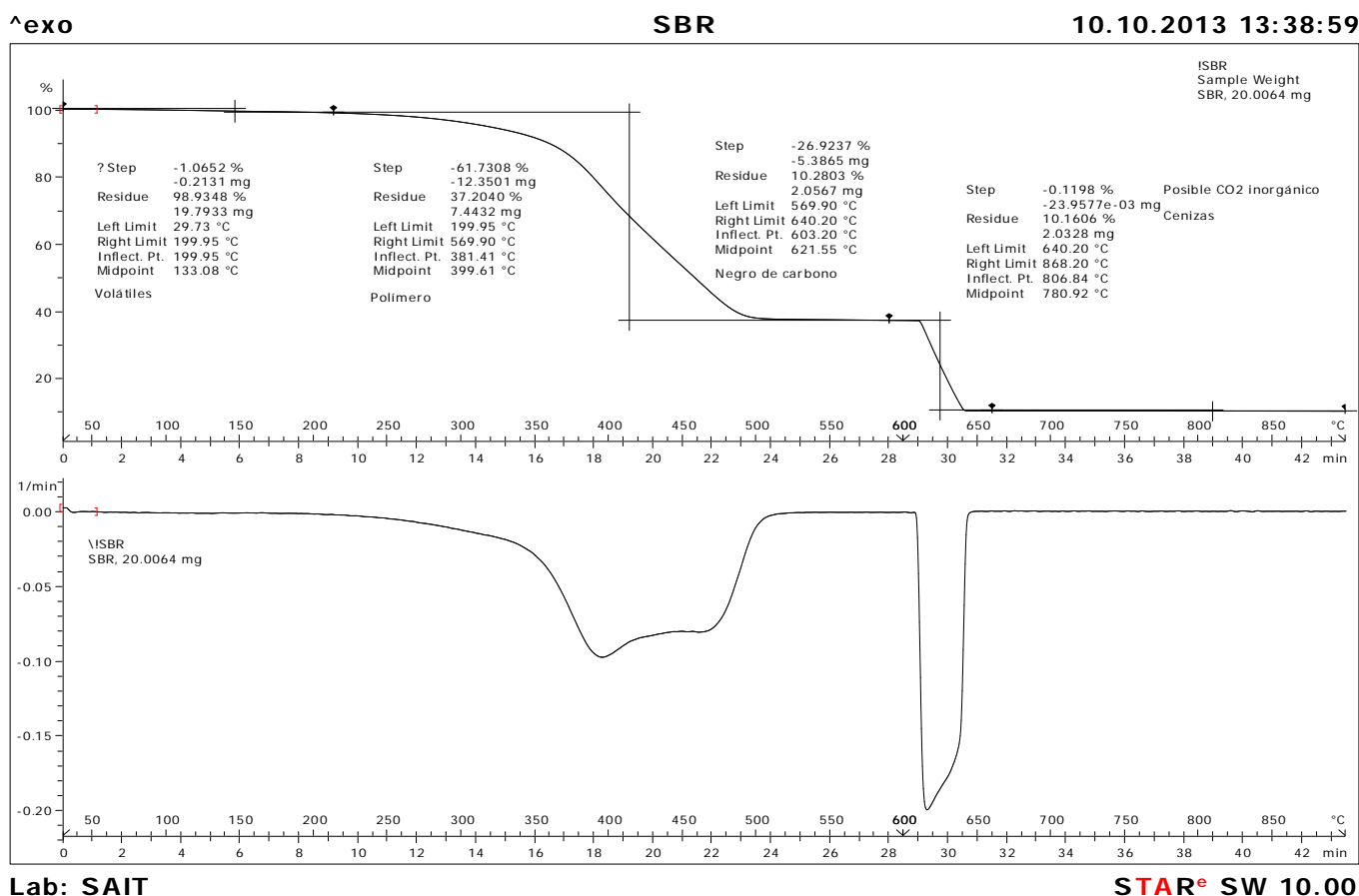


Figura 51: Curva termogravimétrica (línea continua) y curva termogravimétrica derivada (línea discontinua) del SBR

Las curvas de medición muestran que la degradación térmica de SBR depende de las condiciones de polimerización. Polimerizado en emulsión de SBR contiene componentes más volátiles que el SBR polimerizado en solución.

Según un modelo establecido el SBR piroliza aproximadamente 470 ° C. Lo que nos da que la cantidad de negro de carbono formado durante la pirólisis y la ceniza residual son insignificantes.

Y por lo tanto podemos decir; que con polimerizado en emulsión SBR, se puede medir la pérdida de masa debido a la vaporización del agente emulsionante antes de la pirólisis.

Dos procesos se pueden ver en las curvas de TGA. El primer paso, en el rango de temperatura de 150 ° C a 300 ° C, implica la pérdida de compuestos volátiles, a saber, el aceite usado como plastificante. Se encontró que la muestra contiene aceite de 14,2%.

El segundo paso de entre 300 ° C y 450 ° C se debe a la pirólisis de polímeros. Puesto que los dos polímeros utilizados se pirolizan en el mismo intervalo de temperatura, no es posible distinguir entre ellos por TGA. El contenido total del polímero (39%) se determina a partir de la altura de los escalones. Este valor concuerda bien con la formulación (38,1%).

La combinación de un TGA mediciones de DSC mejorar la exactitud del análisis de elastómero. Es posible determinar si un elastómero consta de uno o más componentes de polímero. La evaluación de la etapa de transición de vidrio permite que la información se obtiene en relación con la composición de la muestra.

4.3. Gravimetría de barrido diferencial (GBD)

En GBD, el flujo de calor hacia y desde la muestra se mide con respecto a un material de referencia inerte. Los materiales de referencia y muestra a analizar están contenidos en crisoles separados pero idénticos. Esta disposición efectivamente compensa las pérdidas térmicas y la influencia de los crisoles.

La GBD se utiliza para medir procesos térmicos tales como transiciones físicas (de transición vítrea, cristalización, fusión, vaporización de compuestos volátiles) y reacciones químicas. La información obtenida caracteriza a la muestra con respecto a su comportamiento térmico y la composición. Además, con GBD, también es posible medir cantidades, tales como la capacidad de calor, la temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión y grado de cristalinidad.

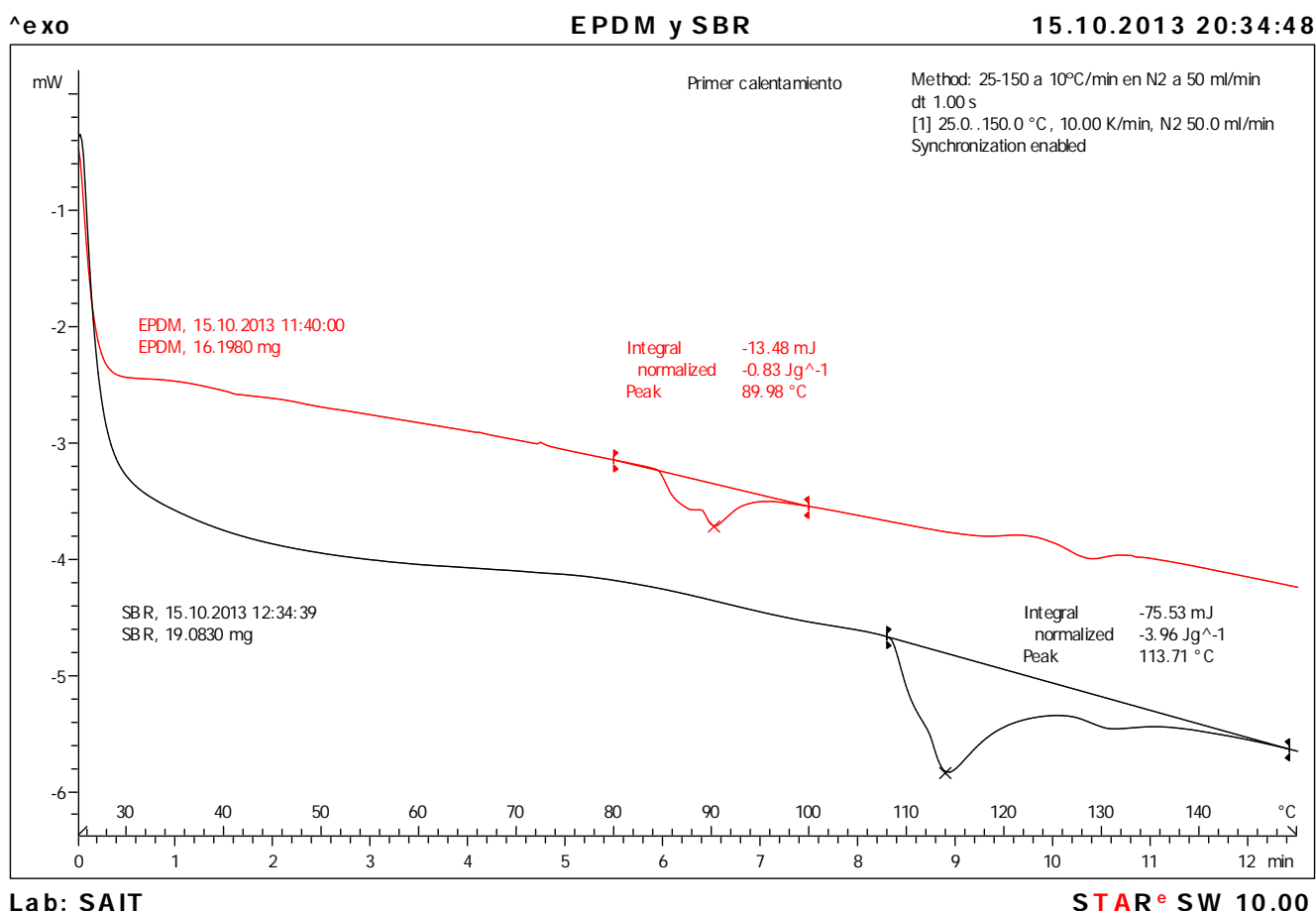


Figura 52: Curva de gravimetría (línea negra SBR) y curva de gravimetría (línea roja EPDM).

En este análisis de polímeros se produce un borrado de la historia térmica “Primer calentamiento” en el que podemos apreciar una pérdida de volátiles a 89.98 °C para el EPDM que no se produce en el SBR.

También debemos tener en cuenta que la curva del SBR muestra un reblandecimiento desde -3 a -4 mW, y una Fusión desde 110°C a 150°C. y en el EPDM

se producira la fusión a 130°C, siendo en este polimero de menor importancia, en comparacion con el SBR.

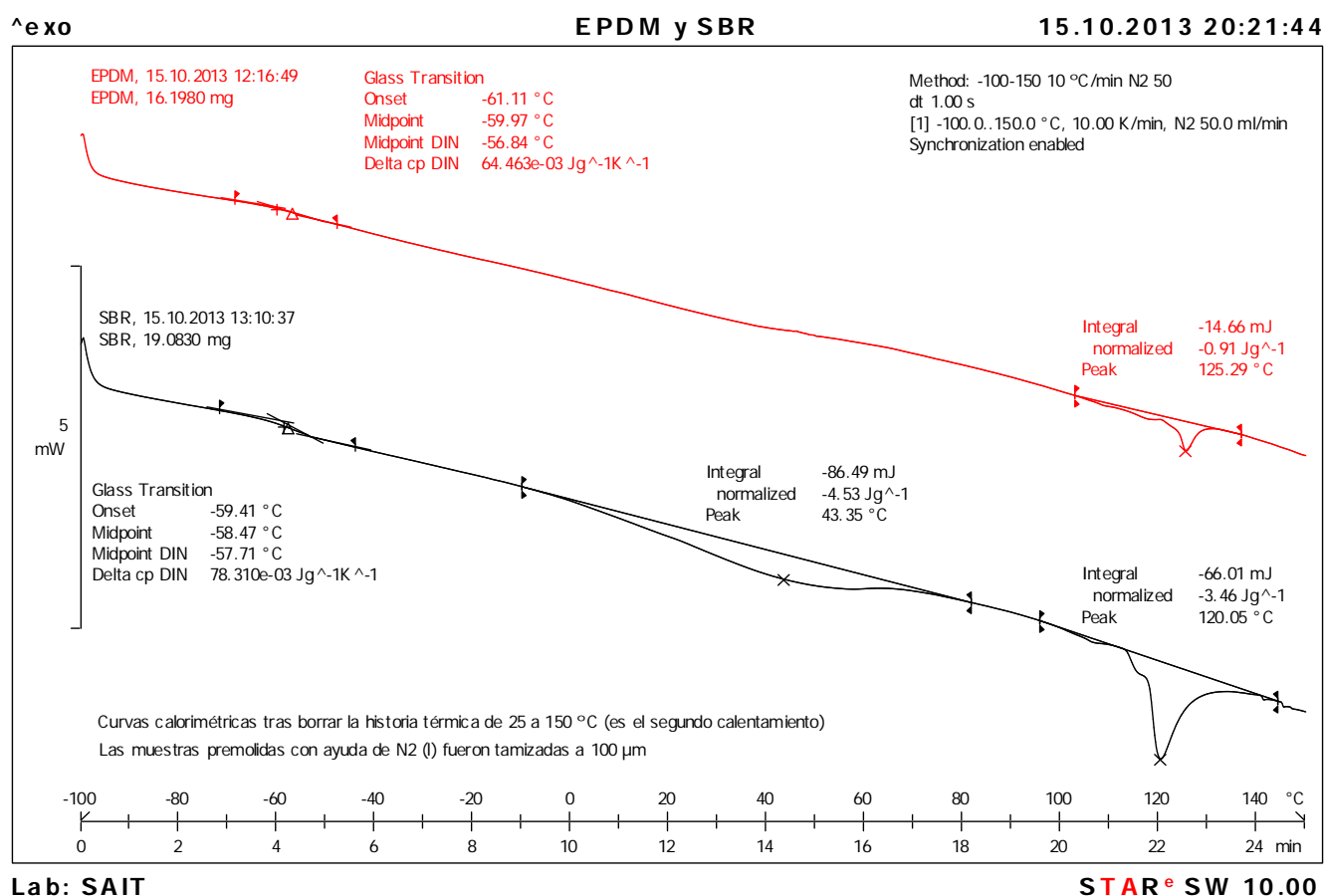


Figura 53: Curva de gravimetría (línea negra SBR) y curva de gravimetría (línea roja EPDM).

Este segundo análisis se produce se realiza en atmósfera de Nitrógeno. Y podemos ver que las temperaturas de transición vítrea (T_g) son muy parecidas; aunque apreciamos que el rango de temperaturas de transición vítrea es mayor en el SBR; por lo tanto se trata de dos mezclas en las que podemos decir que el EPDM se clasifica como semicristalino y el SBR como amorfo ya que en la transición vítrea el salto que se produce es mayor, por lo tanto este análisis nos permite identificar las estructuras de cada tipo de caucho.

	SBR	EPDM
Transición vítrea	-59°C	-61°C

Inicialmente se puede decir que el azufre se coloca mejor en el SBR debido a que la red no está formada dando un carácter cristalino; y por ello después es muy difícil de desvulcanizar; ya que debemos romper esa red.

Diferentes tipos de caucho (incluso con los mismos constituyentes poliméricos) pueden ser diferentes debido a su diferente estructura molecular (por ejemplo, longitudes

de secuencia o distribución de cadena lateral), su estructura supramolecular (por ejemplo, cristalinidad) y la presencia de plastificantes, residuos de polimerización, etc. Todos estos son los factores pueden influir en la transición vítrea de esta experiencia.

Un análisis del comportamiento de fusión de los polímeros permite establecer conclusiones sobre la estructura molecular.

En nuestro caso la única diferencia significativa entre EPDM y SBR es la cantidad de volátiles a diferente temperatura. Pero lo que en de importancia es el calor latente (ΔC_p) de vaporización; que por ser del orden del calor latente del agua pensamos en el SBR la mayor parte de volátiles que se pierden lo hacen como vapor de agua.

En Las medidas de DSC existe la posibilidad de distinguir entre dos polímeros comparando las áreas de pico, y como consecuencia las transiciones vítreas. También podemos ver que el contenido de polímero es relativo y podría ser estimado mediante la evaluación de las alturas de escalón en la transición vítrea.

El diagrama muestra la curva de DSC con y sin evaluación. La transición vítrea de EPDM se produce a aproximadamente -60°C . Esto es seguido por el pico de fusión del EPDM, que está solapada por la transición vítrea de SBR. Mientras que la transición vítrea de la EPDM es fácil de evaluar (T_g es $57,1^\circ\text{C}$ y CDP es $0,135\text{ J / Kg}$), es muy difícil de resolver la transición vítrea de SBR. En primer lugar, se utilizó una línea de base tangencial para determinar el pico de fusión (véase la Sección 3.3.3.7. comparación de diferentes tipos de EPDM por DSC). La transición vítrea del SBR se ha evaluado usando una tangente que corresponde a la línea de base para la evaluación de pico. Esto le da una temperatura de transición vítrea de $-40,4^\circ\text{C}$ en el modelo tomado; y como podemos ver es muy diferente de la obtenida aquí debido a la vulcanización en el SBR.

Sin embargo los valores de transición vítrea en el EPDM son muy similares a los del modelo ya que la vulcanización que presenta es menor.

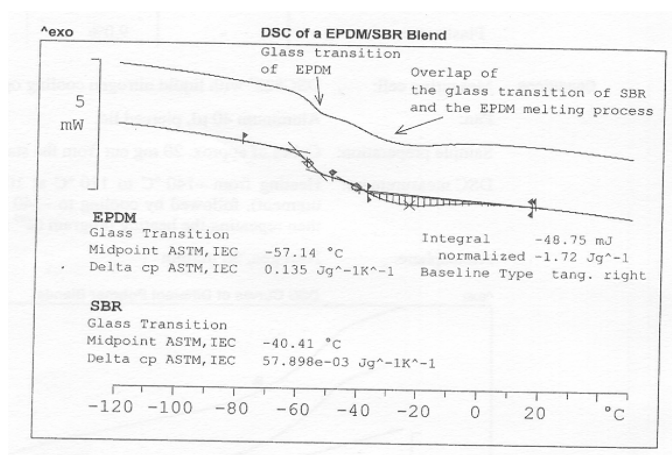


Fig 54: Modelo de grafica comparado

4.3.1 Evaluación de Tg (Transición vítrea)

La transición vítrea es un proceso; típico efecto de los polímeros amorfos y semicristalinos. Se mide como un paso en la curva de DSC. Las cantidades características que describen esta transición son la temperatura de transición vítrea, Tg, y la altura del escalón (de intensidad).

Las mediciones de DSC de elastómeros SBR diferentes vulcanizados. Con el aumento del grado de reticulación, el paso de transición vítrea se desplaza a temperaturas más altas. La altura de paso de la transición vítrea del elastómero es independiente del grado de vulcanización; el valor de Cp con respecto al contenido de polímero es 0.39 J / g K. Este valor es típico para polímeros.

En los análisis que tomamos como modelo las medidas de la transición vítrea nos indica la vulcanización del elastómero tales como NBR y SBR, donde la temperatura de transición vítrea de esta serie de muestras de aumenta con el aumento del grado de reticulación (azufre en el elastómero). El alto grado de reticulación resultante de la presencia de 6,45% de azufre (en por ejemplo en SBR4) hace que la temperatura de transición vítrea para aumentar en un 25 K

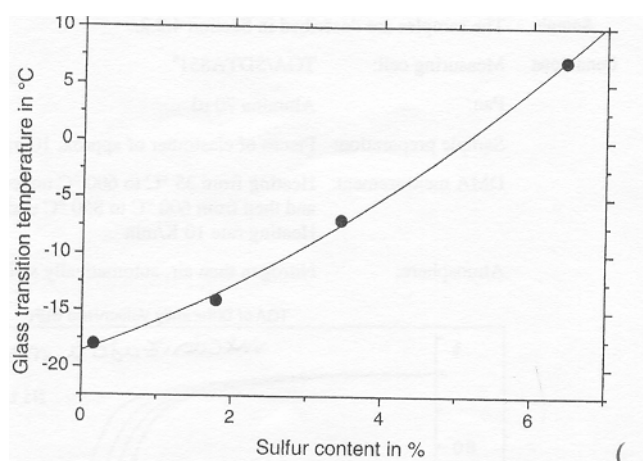


Fig 55: Transición vítrea según contenido en azufre

En contraste con los dos primeros materiales. EPG 3440 (EPDM apartado 4.2) es completamente amorfo. El comportamiento de cristalización diferente tiene que ver con la estructura de la macromolécula, EPDM es un copolímero en el que las secuencias de etileno cristalizan. Si la longitud de las secuencias es relativamente grande, grandes cristalitas de formulario que tienen una temperatura de fusión más alto.

Con la secuencia media más corta longitudes sólo muy pequeño formulario cristalitas que derrite inmediatamente por encima de la temperatura de transición vítrea. Si las secuencias consisten en sólo unos pocos grupos CH₂, cristalización ya no es posible y la muestra sigue siendo amorfo.

La altura de la etapa de transición vítrea depende de la cristalinidad. Si el grado de cristalinidad es mayor, C_p es más pequeña porque la proporción de material amorfo móvil involucrado en la transición vítrea es inferior. La Cristalinidad también influye en la temperatura de transición vítrea. Mientras que la T_g de la muestra de dos polímeros casi amorfa es de aprox. -53°C , la temperatura de transición vítrea de la muestra con el mayor grado de cristalinidad se hace mas significativamente es un resultado de la disminución de la movilidad molecular en las regiones amorfas debido a los cristaliticos.

4.3.2. Cambio de la transición vítrea en la vulcanización

En algunos elastómeros, la temperatura de transición vítrea depende del grado de vulcanización (o conversión). La relación entre la conversión y la temperatura de transición vítrea se muestra el uso de un NBR como un ejemplo. El aumento del grado de reticulación (conversión) desplaza la temperatura de transición vítrea de la muestra a temperaturas más altas. El cambio de temperatura entre la muestra no vulcanizada y la muestra después de la vulcanización máxima es de 4 k. Para la medición fiable de tales diferencias pequeñas, es importante asegurarse de que las tangentes utilizadas para evaluar la transición vítrea son paralelos.

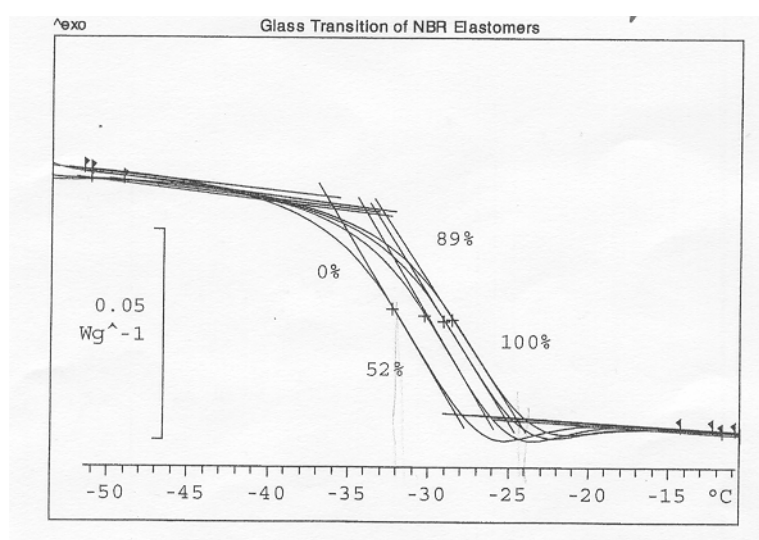


Fig 56: Tipo de elastómero para el análisis

El siguiente diagrama muestra la variación de la temperatura de transición vítrea como una función de conversión. Las mediciones se realizaron después de diferentes períodos de vulcanización a 70°C , 130°C y 150°C

En se puede ver que la temperatura de transición vítrea aumenta linealmente con inconversion. La medida en que la temperatura de transición vítrea depende de la conversión se ve influenciada por el sistema de reticulación. Un grado máximo mayor de reticulación, por ejemplo, conduce a un mayor cambio en la temperatura de transición vítrea.

Durante la reacción de reticulación de la muestra, la temperatura de transición de vidrio cambia linealmente con la conversión. Esto tiene que ver con el cambio en la movilidad molecular debido a la cadena de la reticulación. Teniendo en cuenta la reticulación en los elastómeros y la mejora de sus propiedades surgen las diferentes técnicas de regeneración del SBR sobre todo.

Las mediciones muestran que la cristalización de la muestra antes de la segunda carrera de calentamiento es menor que la de la muestra original. La razón de esto es la cristalización inducida por el estrés causado por el tratamiento mecánico. Esta cristalización no es reproducible en el DSC, y es la causa del pico a 52 ° C en la primera curva de medición.

4.4. Espectrometría de fluorescencia de rayos x de dispersión de longitud de onda

Resumen FRX

Elementos	Concentraciones en %	
	EPDM	SBR
H	5,7660	5,6610
C	41,1400	83,1400
O	27,8700	5,2450
Na	0,0560	0,0190
Mg	0,3930	0,0374
Al	0,3760	0,1910
Si	1,6300	1,0800
P	0,0150	0,0120
S	0,4090	1,2050
Cl	0,0802	0,0839
K	0,1410	0,0813
Ca	20,4900	0,2890
Ti	0,6670	0,0068
Cr	0,0043	0,0010
Mn	0,0183	0,0011
Fe	0,4893	0,9705
Co	LDI	0,0101
Ni	0,0029	0,0019
Cu	0,0115	0,0024
Zn	0,3432	1,7810
Br	0,0077	0,1742
Sr	0,0748	LDI
Pb	LDI	0,0014
Suma (%)	99,9852	99,9950

02/10/2013

Portamuestras con 10 g de muestra en polvo

Membrana de prolono de 4 μm

Método de medida: MultiRes-He34

Modelo de evaluación: Oxides-He

Muestras previamente molida por el usuario

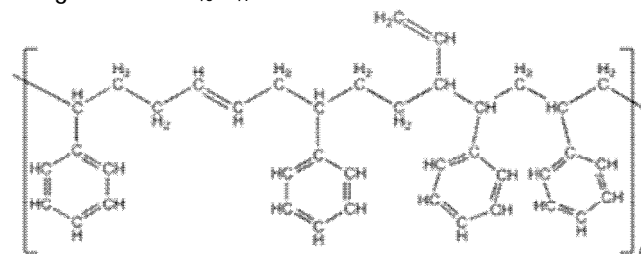
Intensidad mayor de 3*fondo estadístico en los valores finales de concentración:

Los valores de la tabla han sido corregidos de un blanco, para los siguientes elementos:

Cr 0,0010

Cu 0,0011

Fórmulas empíricas:

Fig 57: SBR: $\text{C}_{40}\text{H}_{47}$ EPDM: CH_2

Los valores en rojo se obtienen del cálculo en óxidos y del estudio termogravimétrico realizado por el usuario
LDI es el límite de detección instrumental

En este análisis podemos ver los diferentes porcentajes de los elementos que constituyen a cada uno de los elastómeros, que es nuestro objeto estudiar.

Los aditivos que se añaden normalmente a los elastómeros y que tendremos que tratar de identificar son:

4.4.1. Si (sílice: SiO_2)

Como sílice natural, y en contraste con de sílice sintética, los grados naturales, con la excepción de tierra de diatomeas, son microcristalina y puede causar efectos adversos para la salud.

Y elastómeros se utiliza para reducir costes y mejorar la estabilidad dimensional, así como propiedades eléctricas. La cristobalita como aditivo para plásticos marcables CO-láser, y como agente antibloqueo. También aporta resistividad superficial

La sílice (SiO_2): De mayor (%) en el EPDM hace que el desgaste sea menor, por lo tanto podemos ver las características del SBR son mejorables.

4.4.2. Si: Feldespato y nefelina sienita-(SiO_2)

Feldespato se produce a partir blanco nefelina sienita-está hecho de sienita rock. Prácticamente no hay diferencia entre el feldespato dos minerales excepto que la relación de Al / Si. Ambos minerales exhiben inercia extraordinaria, alta transparencia (también para microondas). y baja superficie específica. entre los extensores, feldespato y neofeldspatos son los más inactivos y neutrales. Esta es una propiedad excepcional que conduce a un gran número de aplicaciones en plásticos

4.4.3. C: negro carbón (Colorantes Negros)

Pigmento negro “negro de carbono” es simplemente carbono, es con mucho, el colorante negro más popular en las aplicaciones plásticas. Está disponible en una gama de tamaños de partículas que determinan su "grado de oscuridad" o fortalece el tintado y el matiz en la reducción de blanco (color marrón azulado, grises). Muestra una excelente química, la luz y soporta bien el paso del tiempo.

Los grupos funcionales resultantes del proceso de producción afectan el rendimiento y las propiedades del negro de carbón. Clase especial de negro de carbono se recomienda específicamente para plásticos y aplicaciones de envasado de alimentos.

Otra característica del negro de carbono en los polímeros es la estabilización UV de que depende en gran medida de los sistemas específicos se clasifican en cierta medida de acuerdo con los medios de reticulación. Y como consecuencia los elastómeros se separan en resinas insaturadas (BR, IR, SBR) y saturadas (EPM, EPDM). Y contribuyendo a ello la reticulación consiste esencialmente de azufre-y métodos a base de peróxido.

Los elastómeros a menudo presentan una red difícil de modificar con altos niveles de negro de carbono, un estabilizador de UV muy eficaz. Como consecuencia, la

estabilización UV de elastómeros con otros aditivos se limita principalmente al caucho no pigmentado o de color claro y para cauchos de especialidad. Sin embargo, incluso con cauchos de color claro, los efectos de la foto-oxidación a menudo se limitan a la superficie. El agrietamiento y desintegración en polvo son los efectos más visibles de la fotodegradación.

Este compuesto que predomina en el SBR (83%) respecto del EPDM es el responsable de porque se ennegrecen los colores.

4.4.4. Ca: Carbonato cálcico (CaCO_3)

Aparece en los elastómeros como carbonato (CaCO_3) y también calcita magnésica o dolomita). Es el compuesto que da al elastómero las características más importantes en cuanto a la abrasión, por lo tanto el EPDM tiene mejores propiedades de abrasión que el SBR.

Como **Carbonato calcio natural** entre los carbonatos, representa una cuota de mercado en todo el mundo de aproximadamente el 70%, desempeña el papel dominante. Dependiendo de la fuente de materia prima, carbonato cálcico natural se comercializa en forma de tiza, piedra caliza, o de mármol. Algunos grados también se pueden obtener con la modificación (por lo general con ácido esteárico) tratados en la superficie.

Hoy en día, se utiliza bajo pcc (policarbonato), se produce principalmente a partir de piedra caliza calcinada (CaO) y dióxido de carbono (CO_2). A través de un ajuste de las condiciones del proceso, diversas modificaciones cristalinas se pueden producir, el aragonito, siendo el más importante. La pureza y la blancura de PCC es muy alta y el tamaño de partícula está en el intervalo de 0,1 a 2 μm . Propiedades básicas se enumeran en la tabla.

El carbonato de calcio se produce en diferentes formas cristalinas. La forma más común es la calcita, ya sea con una red cristalina trigonal-romboédrico o trigonal-esclenoédrica.

Otra modificación el cristal es el aragonito ortorómbica, que tiene una mayor densidad (2,9 g/cm^3) y el índice de refracción (1,7) que la calcita. La tiza es una piedra caliza sedimentaria de textura suave que se formó a partir de microfósiles marinos.

En los plásticos, el factor más importante es la función de un material de carga, por lo que los materiales de carga como los anteriormente nombrados su importancia comercial depende principalmente de su forma, y como podemos ver en la tabla le darán a polímero que se le aditivan mejores propiedades de resistencia, etc.

	Dolomita CaCO ₃ 54% MgCO ₃ 45.6%	Carbon black C(83-99%)	Talco SiO ₂ 54% MgO 30%	Cuarzo Tripoli SiO ₂ 99%
Descomposición °C	500	-----	750	2000
Resistividad superficial $\Omega \cdot \text{cm}$	$10^{14} - 10^{16}$	-----	$10^{14} - 10^{16}$	$10^{14} - 10^{16}$
Constante dieléctrica 10^4 Hz	8	-----	5.5-7.5	4
Densidad g/cm ³	2.87	1.7-1.9	2.75	2.65
Conductividad Térmica W/m.k	2.7	2.5	2.1	2.9

-Tabla 8: Propiedades según tipo de aditivo

Según la tabla podemos ver que propiedades tales como la conductividad eléctrica puede ser ampliamente adaptadas en tipo y la cantidad de carga. Para conseguir una baja resistividad, se añaden agentes de carga conductores, incluyendo negro de carbono como grafito, polvos metálicos o fibras de metal, mica recubierta, perlas de vidrio o fibras de vidrio de carbono. Por debajo de una cierta concentración crítica estas cargas, si no sobrepasan el llamado umbral, los compuestos resultantes no muestran la conductividad en absoluto.

Para lograr efectos antiestáticos, los compuestos orgánicos, como los ácidos grasos polares o aminas grasas, se utilizan por lo general, pero en algunos casos, parte de la carga conductora puede usarse con cargas bajas.

Por otro lado, algunos materiales de carga tienen un efecto perjudicial no deseado en las propiedades de aislamiento mediante la adsorción de agua o la liberación de los iones de las trazas de metales. Esto puede evitarse mediante la elección de relleno con bajo contenido de humedad y de alta pureza, por ejemplo: arcilla o talco calcinado. Debido a que la resistividad de volumen de la mayor parte de relleno es más alta que la resistividad de la superficie, plásticos tienden a mostrar las propiedades de los aditivos. Varios materiales de relleno se han demostrado para reducir este problema, e. g. dolomita, MgOH₂, y carbonato de calcio. Compuestos magnéticos pueden ser generados mediante el uso de ferrita de bario como relleno.

4.4.5. Ti (TiO₂)

Es el pigmento blanco predominante usado en la industria del plástico. Es brillantez, resistencia a las manchas, la opacidad, y la inercia química son características clave. Es el medio ambiente y no tóxico. Otros pigmentos blancos tales como óxido de cinc, sulfuro de cinc, carbonato de plomo y se utilizan Ocasionalmente en los plásticos.

4.4.6. Otros aditivos

- Br** : Es un retardante de llama. Mejor en el EPDM
- **Pb**: En la mayoría de los casos es un componente indeseable.
- **Fe**: pigmento rojizo. Como óxido de hierro (Fe₂O₃) es un Pigmento negro, tiene una excelente capacidad de dispersión y la resistencia a la migración; pero está limitado por su estabilidad térmica y baja resistencia al teñido. Bajo ciertas condiciones, se acelera la descomposición térmica.
- **Zn: ZnO**; Pequeñas cantidades de pigmentos de zinc y resinas ayudan a controlar el vulcanizado, previenen la oxidación y facilitan el procesamiento del caucho.

En poliolefinas, óxido de zinc neutraliza los ácidos, ya que proporciona la estabilización de luz. El óxido de zinc protege el polímero mediante la absorción de la luz ultravioleta destructiva más que cualquier otro pigmento blanco. Los compuestos pronunciadas borde de absorción en el rango ultravioleta (hasta 385 nm) contrasta fuertemente con su alta reflectancia en el rango visible.

- **El óxido de zinc** se aplica a los polímeros exclusivamente por un proceso de origen frances; donde el metal por calentamiento externo se quema produciéndose un vapor que contiene en su aire fino polvo de óxido de zinc.

Mediante las pruebas experimentales; podemos decir que tanto el SBR como el EPDM son elastómeros con los mismos aditivos, y lo único que varía en ellos es el componente del elastómero en sí y la cantidad de aditivos.

La utilización de materiales de relleno puede reducir el coste del caucho como producto y aumentar considerablemente su resistencia. El negro de carbono se utiliza como material de relleno para el caucho. Generalmente, cuanto más pequeño es el tamaño de las partículas de negro de carbono, mayor es su dureza, su resistencia mecánica y su resistencia a la abrasión.

También en algunos casos se podría intentar desvulcanizar el SBR lo cual comienza con la desvinculación de las moléculas de azufre de las moléculas de caucho, lo que facilita la formación de nuevos enlaces cruzados. Se han desarrollado dos procesos de reciclaje de caucho: el proceso de aceite modificado y el proceso de agua-aceite. Con cada uno de estos procesos, el aceite y un agente de recuperación se añaden al polvo de caucho regenerado, que se somete a altas temperaturas y presión durante un largo período de tiempo (5-12 horas) en un equipo especial y también requiere un extenso post-procesamiento mecánico. El caucho regenerado de estos procesos tiene alteradas sus

propiedades y no es apto para su uso en muchos productos, incluidos los neumáticos. Por lo general, estos diversos procesos de desvulcanización no han podido dar lugar a una desvulcanización importante, no han logrado conseguir una calidad consistente, o han sido prohibitivamente caros.

5.- Conclusiones

1. Aunque aparentemente los materiales son muy similares, la Microscopia Electrónica revela unos cristales que pudieran ser de carbonato cálcico y sílice. Pesamos que son por tanto inorgánicos.
2. En del Análisis termogravimétrico se aprecia en la muestra de EPDM que no tiene negro de carbono añadido (transición a 600°C – 650°C que si se aprecia en el SBR).
3. La curva de salida de la Termogravimetría en el SBR finaliza con el negro de carbono. En cambio en el EPDM es mucho más gradual, es decir su combustión es más lenta; y por extrapolación su durabilidad es bastante mayor.
4. Según la Gravimetría de barrido diferencial la cantidad de volátiles es mayor en el SBR; si bien el intervalo de temperaturas es más alto en el SBR que en el EPDM, lo que nos hace pensar que la cantidad de agua en el EPDM es mayor.
5. Según el Análisis de Fluorescencia, se aprecia un contenido en carbono mucho mayor en el SBR. El contenido en Ti (titanio), a pesar de tratarse de cantidades pequeñas, es 100 veces mayor en el EPDM que en el SBR. Estas diferencias corresponden a la adicción importante de negro de carbono en el SBR y de carbonato de calcio en la fabricación del EPDM.
6. La durabilidad mayor en el EPDM puede ser debida a esta matriz inorgánica (CaCO_3 y Oxido de Titanio).
7. Podría intentarse a sucesivas investigaciones añadir esta misma matriz al SBR en un nuevo vulcanizado previo a su trituración.

6.- Legislación y especificaciones técnicas

6.1. Norma EN 1177:2008

La Norma EN 1177:2008 Especifica la amortiguación del impacto en las superficies destinadas para áreas de juegos.

- Las normas de consulta para el buen uso, lectura e interpretación de la EN-1177:2008.
 1. EN 933-1 Ensayo para determinar las propiedades geométricas de los áridos. Parte 10: Determinación de la granulometría de las partículas. Método tamizado.
 2. EN 1176-1:2008 Equipamiento de las áreas de juego y superficies. Parte 1: Requisitos generales de seguridad y métodos de ensayo.
 3. EN ISO/IEC 17025 Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración.
 4. ISO 6487:2002 Vehículos de carretera. Técnicas de medición durante los ensayos de choque. Instrumentación.
- Definiciones a tener en cuenta para la aplicación de la EN-1177:
 1. Amortiguación del impacto: Propiedades para disipar la energía cinética mediante una deformación o desplazamiento localizado.
 2. Altura de caída crítica: Altura máxima para la superficie aporte un nivel aceptable de amortiguamiento del impacto.
 3. Criterio de lesiones en la cabeza (HIC): Criterio establecido para lesiones en la cabeza provocadas por las caídas.
 4. Posición de ensayo: Emplazamiento sobre el material que se va a someter a ensayo.
 5. Altura de caída: Distancia entre la posición de ensayo sobre el revestimiento y el punto mas bajo de la cabeza-maniquí antes de soltarse en caída libre.
 6. Medición del impacto: Índice HIC a partir del valor de aceleración registrado de la cabeza-maniquí.
 7. Ensayo de caída: Serie de mediciones de impacto realizadas con un mínimo de cuatro caídas.
- Método de ensayo: las probetas o las superficies instaladas de los materiales amortiguadores de impactos sometidos a ensayo, se golpean con una cabeza-maniquí en una serie determinada de impactos. Se procesa la señal, a partir de los valores medidos de la energía de impacto, un nivel de gravedad que se define como criterio de lesión en la cabeza (HIC).

- Aparatos

1. Cabeza-maniquí

- a. Esfera de aleación de Al.
- b. Proyectoil de aleación de Al. Con extremo hemisférico.
- c. Acelerómetro triaxial.
- d. Acelerómetro uniaxial.

La parte de la cabeza-maniquí que choca con la superficie, situada entre el límite inferior y el acelerómetro, debe ser homogénea y sin huecos.

2. Amplificador de carga.
3. Sistema de guiado.
4. Equipo de medición de la longitud.
5. Equipo de medición de la velocidad.
6. Sistema de liberación.
7. Equipo para medición de impacto.
8. Sistema de medición mediante acelerómetro; conforme a la norma ISO 6487. Debe ser capaz de medir, registrar y mostrar la aceleración y el tiempo de duración de cada impacto completo.
9. Dispositivo de registro.
10. Programa para calcular el valor de HIC.

- Para este tipo de norma se consideran dos tipos de ensayos:

- a) Ensayos en laboratorio.
- b) Ensayo “in-situ”.

Nota: Según esquema figura 1

- Procedimiento: Para realizar este ensayo se han de tener en cuenta las siguientes variables:

- a) Curva de tiempo/aceleración.
- b) Elección y definición.
- c) Procedimientos para tipos específicos de producto.
- c₁. Productos de revestimientos prefabricados (losetas).

Para las baldosas, losas u otros productos de revestimientos fabricados, se realizan al menos nueve ensayos de caída cada uno de ellos en distintas posiciones de ensayo sobre las probetas.

Para las baldosas, se realiza un ensayo de caída (como mínimo en cuatro alturas de caída) en las posiciones siguientes:

- En el centro de las baldosas.
- En el centro de una junta que una dos baldosas adyacentes.
- En el empalme donde confluye el número máximo de baldosas.
- En cualquier otro punto caracterizado por una heterogeneidad o discontinuidad, para obtener el valor más bajo de altura de caída crítica en cualquier punto del montaje.

Se asegura de que cada ensayo de caída se complete en 15 min.
Se registra cada valor HIC.

$$HIC = \left[\left(\frac{\int_1^2 a \times dt}{t_2 - t_1} \right)^{2.5} \times (t_2 - t_1) \right] \text{máx.}$$

- Informé de ensayo: Únicamente deben de elaborarse informes de ensayo para materiales y subestructuras de revestimiento claramente definidas.
- Ensayos efectuados en laboratorio/in situ: El informe para los ensayos debe elaborarse conforme a la norma EN-ISO/IEC 17025, y en el debe figurar la siguiente información:
 1. El número y la fecha de esta norma europea.
 2. Una descripción completa del producto sometido a ensayo, incluyendo su espesor y profundidad de capa.
 3. La ubicación del lugar (para ensayos in situ).
 4. Para los materiales granulosos, una fotografía del material sometido a ensayo.
 5. Un esquema que muestre todas las posiciones de ensayo.
 6. El estado del revestimiento en el momento del ensayo, con indicación de la temperatura en grados Celsius del grado de humedad.
 7. Los resultados de cada ensayo de caída con indicación de todas las alturas y los índices HIC correspondientes.
 8. La altura de caída crítica para el revestimiento ensayado, expresado en metros y redondeado con un decimal.
 9. La curva de los índices HIC en función de la altura de caída a partir de la cual se ha determinado la altura de caída crítica del revestimiento.
 10. La curva tiempo/aceleración de un impacto con un HIC igual o superior a 1000 o para los valores HIC máximos por debajo de 1000, el valor más alto medido.

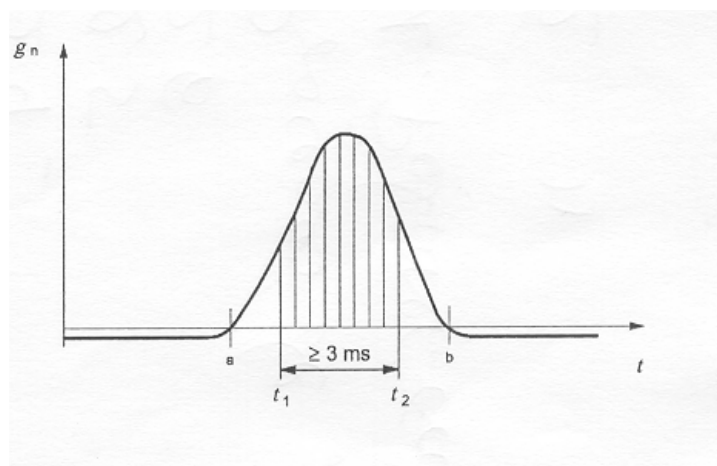


Fig 1: Ejemplo típico de trazado de aceleración en función del tiempo

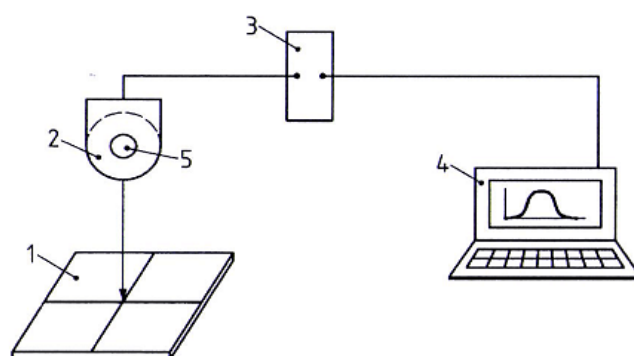


Fig 2: Dispositivo de ensayo para determinar la altura de caída crítica.

En este dispositivo tenemos la siguiente distribución: 1 probeta de ensayo, 2 cabeza-maniquí, 3 amplificador de carga (opcional), 4 ordenador, 5 acelerómetro.

6.2. Norma UNE-EN 12597:2001

Betunes y ligantes bituminosos.

Terminología.

Antecedentes: Esta norma ha sido elaborada por el comité técnico AEN/CTN 51 Productos Petrolíferos cuya Secretaria desempeña AOP.

La norma europea ha sido aprobada por CEN (comité europeo de normalización). En 2000-09-30. Los miembros de CEN están sometidos al Reglamento Interior de CEN/CENNELEC que define las condiciones dentro de las cuales deber adoptarse; sin modificación, la norma europea como norma nacional.

1. Objeto y campo de aplicación

Esta norma europea define los términos utilizados en relación con los betunes de uso en carreteras, los de uso industrias así como los ligantes derivados del betún.

Esta norma cubre aquellos materiales que quedan incluidos dentro del campo de aplicación del CEN/TC 19, es decir, únicamente aquellos materiales derivados del petróleo. Por petróleo, tales como el alquitrán de hulla y sus derivados o los asfaltos naturales. Sin embargo, se definen materiales que no están incluidos en el dominio de aplicación de esta norma. Los términos correspondiente se han introducido únicamente cuando aparecen en la definición de un producto o de un proceso, o bien cuando se ha considerado necesaria su definición para su comprensión o para evitar cualquier tipo de ambigüedad.

2. Términos y definiciones:

La definición principal de un término se da a continuación del mismo. En el caso de ser necesaria información adicional, se facilita en forma de nota.

2.1. Bituminoso:

Adjetivo aplicable a ligantes, a mezclas de ligantes así como áridos que contengan betún (aquí no se incluyen productos derivados del alquitrán).

2.2. Ligante Bituminoso:

Material adhesivo que contiene betún. Teniendo en cuenta que un ligante bituminoso se puede presentar en cualquiera de las siguientes formas: puro, modificado, oxidado, fluidificado, fluxado, emulsionado. Para evitar cualquier confusión se recomienda utilizar, siempre que sea posible, el término que defina el ligante en cuestión.

2.3. Ligante hidrocarbonatazo:

Término genérico que designa un material adhesivo que contiene betún, o alquitrán, o ambos.

2.4. Fluidificante/fluxante:

Fluido añadido a otro para reducir su viscosidad. Dentro de este termino se engloba los destinados relativamente volátiles empleados en la fabricación de betunes fluidificados o cut-back, y aceites poco volátiles empleados para la fabricación de betunes fluxados. Siendo caso particular el aceite de fluxados que es un poco volátil y sirve para la fabricación de betún fluxado.

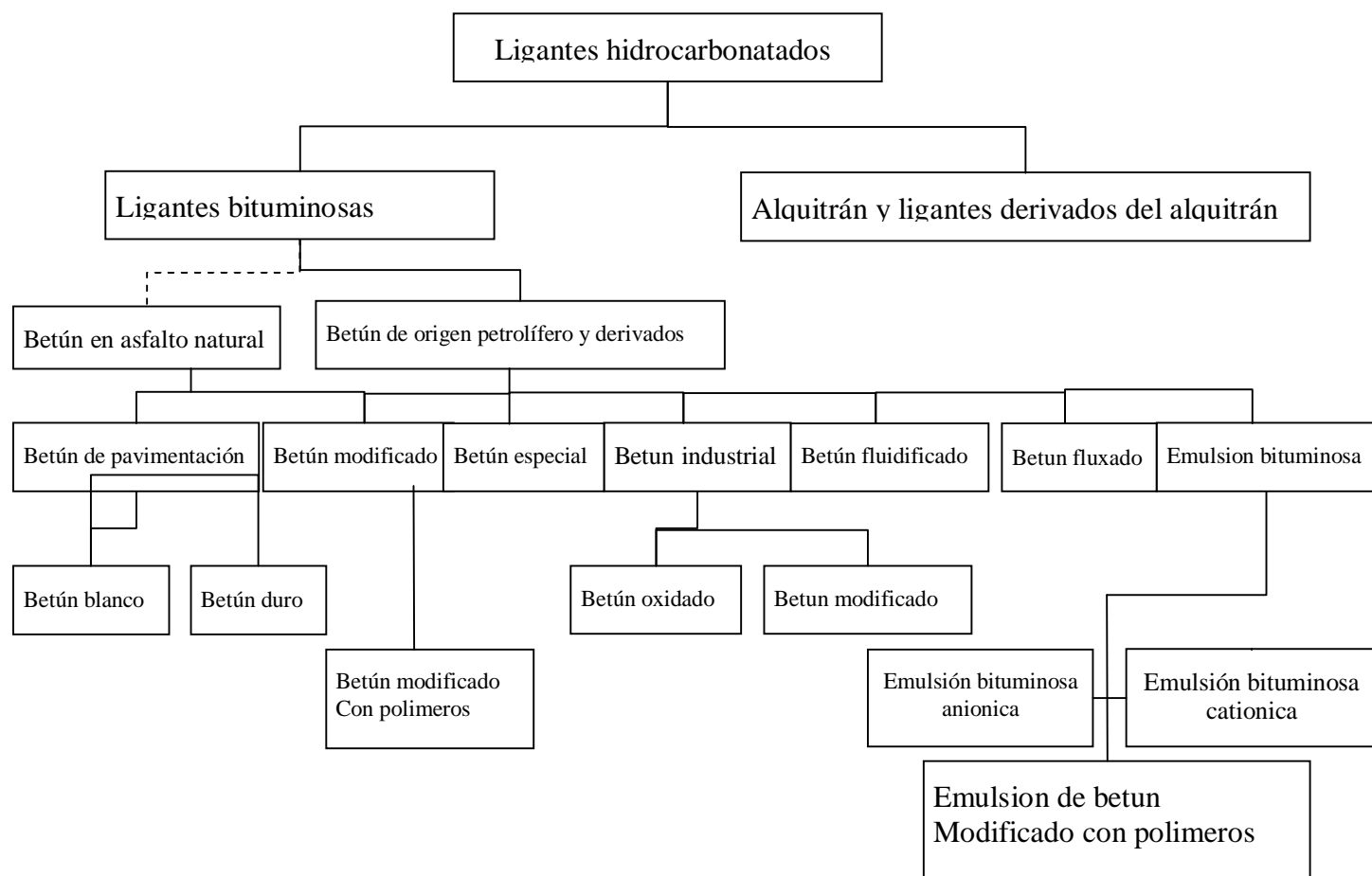


Fig 1: Terminología de ligantes hidrocarbonato

2.5. Betún:

Material prácticamente no volátil, adhesivo e hidrófobo, derivado del petróleo crudo o presente en el asfalto natural, y que es enteramente o casi enteramente soluble en tolueno, además de muy viscoso o casi sólido a temperatura ambiente.

2.5.1. Betún de pavimentación:

Betún utilizado en la envuelta de áridos destinado a la construcción y mantenimiento de carreteras y de estructuras similares.

- Betún blanco: Betún de pavimentación empleado en la fabricación de mezclas blancas. Teniendo en cuenta que en Europa los betunes blanco se definen por su viscosidad a 60°C.
- Betún duro de pavimentación. Betún empleado en la fabricación de mezclas con módulos elevados.

2.5.2. Betún modificado:

Betún cuyas propiedades reológicas han sido modificadas durante su fabricación mediante el empleo de uno o varios agentes químicos.

a) Betún modificado con polímeros “betún polímero”: Betún modificado en el que el modificador empleado es un o más polímeros orgánicos.

2.5.3. Betún especial:

Betún fabricado mediante procesos y a partir de bases seleccionadas con el fin de conseguir propiedades singulares en el betún que le permitan soportar exigencias más rigurosas impuestas en las aplicaciones de pavimentación o industriales. Incluyéndose aquí betunes de alto modulo como pueden ser betunes emulsionables.

2.5.4. Betún industrial:

Betún empleado en aplicaciones distintas a las de construcción y mantenimiento de superficies pavimentadas.

a).Betún oxidado: Betún cuyas propiedades reologicas han sido sustancialmente modificadas por reacción con el aire a temperaturas elevadas.

b).Betún industrial duro: Betún duro y frágil a temperatura ambiente.

2.6. Betún fluidificado:

Betún cuya viscosidad se ha reducido mediante la adicción de un disolvente relativamente volátil.

a). Betún fluidificado petrolífero o Cut-bat: Betún cuya viscosidad se ha reducido por la adicción de un disolvente relativamente volátil derivado el petróleo. Siendo los fluidificantes petrolíferos mas frecuentemente utilizados el white spirit y el Keroseno.

2.7. Betún fluxado:

Betún en el que se ha reducido la viscosidad mediante la adicción de un aceite de fluxado.

a). Betún fluxado de origen petrolífero: Betún en el que se ha reducido la viscosidad mediante la adición de un aceite fluxado derivado del petróleo. Tendremos en cuenta que se pueden emplear como fluxantes gasóleos de diferentes puntos de ebullición.

2.8. Emulsión:

Dispersión de un líquido en otro en el que es inmisible.

a). Fase dispersa: Líquido que ha sido dispersado en la fase continua en forma de finas partículas. También se denomina dicha fase “fase discontinua”.

b). Fase continua: Líquido en el que se ha dispersado la fase dispersa; tratándose en general de agua o de una solución acuosa.

c). Emulsionante: Producto que contribuye a la formación de una emulsión y además a la estabilización de dicha emulsión.

d). Emulsión de betún: Emulsión en la que la fase dispersa es betún. Donde se pueden presentar cuatro casos principalmente:

1. Emulsión aniónica bituminosa: Emulsión en la que el emulsionante confiere polaridad positiva a las partículas dispersas de betún.
2. Emulsión catiónica bituminosa: Emulsión en la que el emulsionante confiere polaridad positiva a las partículas dispersas de betún.
3. Emulsión de Betún-polímero: Emulsión en la que la fase dispersa es un betún modificado con polímeros o bien una emulsión de betún modificado con látex.

2.9. Aglomerado bituminoso:

Mezcla de áridos y un ligante bituminoso.

- a): Betún natural: Betún relativamente duro que se encuentra en depósitos naturales , a menudo mezclado con minerales finos o muy finos, y que es prácticamente sólido a 25°C pero es un fluido viscoso 175°C.

6.3. Norma UNE-ISO 5470-2

Título: Tejido recubiertos de plásticos o caucho.

Determinación de la resistencia a la abrasión

Parte 2: Aparato de ensayo de abrasión Martindale.

La norma se refiere a los métodos para determinar la abrasión de un material en seco y húmedo aplicable a una o las dos caras recubiertas.

Las normas indispensables para la aplicación de la EN-ISO 5470 son:

- ISO 2231: 1989 Tejidos recubiertos de caucho o plástico. Atmosferas normales para acondicionamiento y ensayo.
- ISO 2286-1:1998 Tejidos recubiertos de caucho o plástico. Determinación de las características del rollo.

Parte 1: Métodos para la determinación de la longitud, de anchura y de la masa neta.

- ISO 12947-2:1998 Textiles. Determinación de la resistencia a la abrasión de los tejidos por el método Martindale. Parte 2: Determinación de la rotura de la probeta.
- ISO 12947-3:1998 Textiles. Determinación de la resistencia a la abrasión de los tejidos por el método Martindale. Parte 3: Determinación de la pérdida de masa.
- ISO 12947-4: 1998 Textiles. Determinación de la resistencia a la abrasión de los tejidos por el método Martindale. Parte 4: Evaluación del cambio de aspecto.

Los métodos de la ISO 5470 son dos:

1. Las probetas se sujetan con abrasivo seleccionado a presión constante, una variante con abrasivo en húmedo.
2. Cambia la posición del abrasivo y de la muestra este movimiento relativo. Forma un dibujo cíclico complejo (lissajous). El método se detiene a un determinado número de ciclo o cuando la muestra alcanza un grado de abrasión.

Para realizar los ensayos son necesarios la maquina de abrasión, un portamuestras circular en el que se fija; en el anillo exterior la muestra “mesa de abrasión horizontal circular con un diámetro minino de 125 mm.

Entre la mesa y el portamuestras hemos de tener una velocidad y presión constantes.

La maquina tiene que tener un dispositivo para contar los ciclos de abrasión completos (16 rev/ciclo).

Abrasivo de referencia para ensayo; dos tipos:

- Tejido abrasivo de lana.
- Tejido abrasivo de carburo de silicio con un tamaño de grano (P180).

La abrasión a de ir referenciada por un dispositivo de chorro de agua.

Probetas dos tipos de sujeción según método de ensayo:

1. Tipo 1. Probetas sujetadas al portamuestras.
 - Cuatro muestras de tamaño suficiente.
 - Si el dibujo es irregular se harán necesarias más de cuatro muestras.
2. Tipo 2. Probetas sobre la masa.
 - Cuatro muestras de 125 mm *125mm.
 - Si el dibujo es irregular se hará necesarios más de cuatro muestras.

Acondicionamiento de muestras y humedecimiento de abrasivo.

- Ensayos secos: Se colocan las muestras en atmosfera acondicionada 16 horas antes del ensayo.
- Ensayos en húmedo: Se retira completamente el tejido abrasivo y el fieltro de lana se le dirige un chorro de agua hasta que se produce un oscurecimiento del color de modo uniforme.

6.4.Norma UNE-EN 14836:2006

Título: Superficies sintéticas para espacios deportivos de exterior.

Envejecimiento artificial

Correspondiente con la Norma Europea EN 14836:2005

Esta norma es la encargada de determinar el envejecimiento de superficies sintéticas para espacios deportivos mediante métodos artificiales que provoquen cambios de las propiedades técnicas del producto.

Las normas complementarias para la aplicación de esta norma son:

- a) EN-ISO 4892-1:2000 Plásticos. Métodos de exposición a fuentes luminosas de laboratorio. Parte 1 Guía General.
- b) EN-ISO 4892-2:1999 Plásticos. Métodos de exposición a fuentes luminosas de laboratorio. Parte 2 Fuentes de Arco de Xenón.
- c) EN-ISO 4892-3 Plásticos. Métodos de exposición a fuentes luminosas de laboratorio. Parte 3. Lámparas UV Fluorescentes.

El principio de la UNE-EN 114836:2006 queda referido a que las probetas han de exponerse a radiación UV bajo condiciones ambientales controladas. La cabina de envejecimiento artificial tendrá las siguientes características: Lámparas UV Fluorescentes y el control del medio ambiente deberá tener las siguientes características:

- a) Lámparas UV-A 340nm aplicando una radiación uniforme a la probeta monitorizada en todo momento por un radiómetro (irradiancia y exposición a la radiación).
- b) Cámara de exposición construida a partir de material inerte.
- c) Sistema de humectación por condensación o por pulverización de agua. Ha de ser capaz de humedecer las probetas mediante Humidificación-Condensación.
- d) Termómetro de panel negro.
- e) Portaprobetas construido de materiales inertes.

Las condiciones de exposición:

- 1.- Exposición UV seca; de t (240 ± 4) min a una T (55 ± 3) °C de panel negro.
- 2.- Exposición de condensación sin radiación; de (120 ± 2) min a una T (45 ± 3) °C en panel negro.
- 3.- Si la humectación es por condensación se deja t (120) min para asegurar el equilibrio.

Las probetas han de tener el tamaño especificado para conseguir medir las propiedades. Hemos de montar la probeta sin tensiones; se completan los espacios con paneles blancos, con lo que conseguimos condiciones de exposición uniformes.

Exponemos la probeta midiendo irradiancia y exposición radiante.

6.5. Boletín Oficial de la Junta de Andalucía.

Histórico del BOJA Boletín número 66 de 09/06/2001

1. Disposiciones generales

Consejería de Asuntos Sociales

DECRETO 127/2001, de 5 de junio, sobre medidas de seguridad en los parques infantiles.

Atención: La información contenida en estas páginas no tiene validez legal.

El juego es un instrumento idóneo para el armónico desarrollo de la personalidad del menor y, más aún, para que perciba su infancia como etapa de bienestar y felicidad. Este principio ha sido recogido por la Ley 1/1998, de 20 de abril, de los derechos y la atención al menor, que en su artículo.2, y siguiendo la línea marcada por el artículo 31 de la Convención de las Naciones Unidas sobre los Derechos del Niño, ratificada por España mediante instrumento de 30 de noviembre de 1990, afirma que «todos los menores tienen derecho a que el juego forme parte de su actividad cotidiana como elemento esencial para su desarrollo evolutivo y proceso de

socialización. Las Administraciones Públicas, a iniciativa propia o en colaboración con otras Entidades públicas o privadas, fomentarán la realización de actividades culturales, deportivas y recreativas. A este fin, se promoverán las actuaciones urbanísticas destinadas a ampliar o crear los equipamientos e instalaciones necesarias y adecuadas, en función de la población infantil y juvenil existente en la zona ^[25].

No obstante, para que el juego cumpla su auténtica función es necesario que se desarrolle en unas condiciones adecuadas de seguridad y salubridad que, en el supuesto de zonas e instalaciones recreativas de uso público, deben ser garantizadas por las Administraciones Públicas. En este sentido, en el año 1998, el Defensor del Pueblo presentó a las Cortes Generales un Informe sobre la «Seguridad y prevención de accidentes en áreas de juegos infantiles», en el que destacaba la laguna normativa existente en materia de medidas de seguridad de los parques infantiles, y recomendaba su integración normativa.

A este fin se dirige el presente Decreto, estableciendo normas que, con la premisa de potenciar el juego en parques infantiles de uso público como contribución a la socialización de los niños y niñas, protejan a la vez su salud e integridad física.

En su virtud, en el ejercicio de las atribuciones conferidas por el artículo 26.5 de la Ley 6/1983, de 21 de julio, del Gobierno y la Administración de la Comunidad Autónoma de Andalucía, a propuesta del Consejero de Asuntos Sociales, y previa deliberación del Consejo de Gobierno en su sesión de 5 de junio de 2001,

DISPONGO

Artículo 1. Objeto.

El presente Decreto tiene por objeto la regulación de las medidas de seguridad que deben reunir los parques infantiles, a fin de garantizar el desarrollo de las actividades lúdicas de los menores, evitando los riesgos que puedan perjudicar su salud e integridad física.

Artículo 2. Ámbito de aplicación.

Las disposiciones contenidas en este Decreto serán de aplicación a los parques infantiles de titularidad pública, así como a los de titularidad privada de uso colectivo.

Artículo 3. Definición.

A efectos de lo dispuesto en el presente Decreto, se considerarán parques infantiles los espacios al aire libre que contengan equipamiento destinado específicamente para el juego de menores y que no sean objeto de una regulación específica.

Artículo 4. Ubicación.

Los parques infantiles deberán estar debidamente separados del tráfico rodado, bien mediante un distanciamiento mínimo de treinta metros o a través de su separación por medios naturales o artificiales que protejan a los menores del peligro derivado de un acceso inmediato a la calzada.

Artículo 5. Usuarios.

1. Los parques infantiles serán accesibles para los menores con discapacidad, conforme a lo previsto en el artículo 49 de la Ley 1/1999, de 31 de marzo, de atención a las personas con discapacidad en Andalucía.
2. Los parques infantiles podrán disponer de áreas de juego reservadas a menores comprendidos en diversos tramos de edad.
3. Los menores de tres años, durante el tiempo que permanezcan en las áreas de juego infantil, deberán estar constantemente acompañados por un adulto que se haga responsable de su cuidado y atención.
4. Los mayores de edad no podrán usar los elementos de juego integrantes de los parques infantiles.

Artículo 6. Seguridad en los elementos de juego.

1. Los elementos de juego integrantes de los parques infantiles deberán tener unas dimensiones adecuadas a los menores para cuyo uso estén destinados, favorecer su desarrollo evolutivo y potenciar los procesos de socialización, integración y respeto hacia el medio ambiente.
2. Los elementos de juego habrán de estar elaborados con materiales que no sean metálicos, tóxicos, ni conductores de la electricidad, deberán estar convenientemente tratados para que no desprendan, por su uso, astillas o restos susceptibles de causar daño a los menores, y carecerán de aristas, bordes, puntas o ángulos peligrosos para la integridad física de los usuarios. Los anclajes y sujeciones de los elementos de juego al terreno serán firmes y estables.

Los elementos de juego deberán cumplir, asimismo, las especificaciones técnicas previstas en las normas que se relacionan en el Anexo del presente Decreto.

3. La superficie sobre la que puedan caer los menores en el uso de los elementos de juego será de materiales blandos, que permitan la adecuada absorción de impactos y amortiguamiento de los golpes.

Artículo 7. Seguridad en la práctica del juego.

1. El uso de bicicletas, patinetes y otros elementos de juego cuya velocidad sea susceptible de ocasionar daños personales estará limitado al circuito que al efecto se determine en cada parque, debiendo ubicarse en todo caso en una zona independiente de las restantes áreas de juego.

2. Queda prohibida la circulación de cualquier vehículo de motor en los parques infantiles.

3. Los elementos de juego cuya utilización conlleve movimientos o desplazamientos bruscos dispondrán de un área de seguridad convenientemente señalizada a su alrededor, a fin de evitar el peligro de colisión del usuario con otras personas.

Artículo 8. Mantenimiento.

Los titulares de los parques infantiles serán responsables de su mantenimiento y conservación, debiendo realizar inspecciones y revisiones anuales por técnicos competentes.

Artículo 9. Señalización.

1. En los parques infantiles figurarán, de forma fácilmente legible, carteles que contengan, al menos, las siguientes indicaciones:

- a) La ubicación del teléfono público más cercano.
- b) La localización del centro sanitario más próximo y la indicación del número de teléfono de las urgencias sanitarias, en caso de accidente.
- c) El número de teléfono del servicio encargado del mantenimiento y reparación de desperfectos del parque infantil.
- d) La prohibición de circulación de vehículos de motor, y la limitación de uso de bicicletas, patinetes y similares.
- e) La prohibición de uso de los juegos a los mayores de edad.

f) La recomendación de uso de los juegos por tramos de edad.

g) La obligación de acompañamiento constante de un adulto respecto de los menores de tres años en las áreas de juego infantil.

2. Las indicaciones contenidas en las letras a) y c) del apartado anterior podrán venir referidas, en el caso de las comunidades de propietarios, a algún representante o miembro de las mismas.

Disposición transitoria única. Período de adecuación.

Los parques infantiles existentes a la entrada en vigor del presente Decreto dispondrán de un plazo de cinco años para su adecuación a las disposiciones previstas en el mismo.

Disposición final primera. Desarrollo normativo.

Se faculta al titular de la Consejería de Asuntos Sociales para dictar cuantas disposiciones sean necesarias para el desarrollo y aplicación de lo establecido en este Decreto.

Disposición final segunda. Entrada en vigor.

El presente Decreto entrará en vigor el día siguiente al de su publicación en el Boletín Oficial de la Junta de Andalucía.

Sevilla, 5 de junio de 2001

Relación de normas UNE

Código: UNE-EN 1176-1: 1999.

Publicación: BOE 69, de 21.3.00

6.6. Normativa legal para la gestión de NFU

REAL DECRETO 1619/2005, de 30 de diciembre, sobre la gestión de neumáticos fuera de uso.

Los artículos 1 y 7 de la Ley 10/1998, de 21 de abril, de Residuos, facultan al Gobierno para fijar disposiciones específicas relativas a la producción y gestión de diferentes tipos de residuos, entre ellos los neumáticos fuera de uso, que por su peculiaridad requieren de una norma de desarrollo específica cuyo objetivo final es prevenir la incidencia ambiental de estos residuos.

Por otra parte, la mencionada Ley 10/1998, de 21 de abril, incorpora a nuestro ordenamiento interno el principio de responsabilidad del productor, uno de los más relevantes de cuantos figuran en la estrategia comunitaria sobre residuos. De acuerdo con este principio, el artículo 7 determina una serie de obligaciones exigibles al productor por

la puesta en el mercado de productos generadores de residuos. Dichas obligaciones afectan tanto al propio producto como a su residuo.

Además, el título III, capítulo I, de la Ley 21/1992, de 16 de julio, de Industria, permite establecer, en materia de seguridad industrial, limitaciones a las actividades objeto de la ley que puedan ocasionar daños al medio ambiente.

Este real decreto define, en primer lugar, los principales conceptos, entre ellos el de productor de neumáticos que se distingue del de generador de neumáticos fuera de uso. Establece, a continuación, la obligación de elaborar planes empresariales de prevención que identifiquen los mecanismos de fabricación que prolonguen la vida útil de los neumáticos y faciliten la reutilización y el reciclado de los neumáticos al final de su vida útil. Asimismo los productores quedan obligados a hacerse cargo de la gestión de los residuos derivados de sus productos y a garantizar su recogida y gestión de acuerdo con los principios de jerarquía establecidos en la Ley 10/1998, de 21 de abril, de Residuos.

Las obligaciones que impone a los productores pueden realizarse directamente, mediante la organización de sistemas propios de gestión a través de la celebración de acuerdos voluntarios o convenios de colaboración o la participación en sistemas organizados de gestión de neumáticos fuera de uso, autorizados por las correspondientes comunidades autónomas. Dichos sistemas tendrán una estructura, contenido y financiación similar a los sistemas de gestión actualmente en funcionamiento para otro tipo de residuos, teniendo no obstante en cuenta las peculiaridades de los neumáticos fuera de uso.

Asimismo se determina el régimen jurídico de las actividades de gestión. El titular de actividades de recogida, transporte y almacenamiento deberá notificarlo a las comunidades autónomas en tanto que las actividades de valorización y eliminación están sometidas a la preceptiva autorización, de acuerdo con lo previsto en el capítulo II de la Ley 10/1998, de 21 de abril, de Residuos. Igualmente, este real decreto determina la forma de realizar las operaciones de almacenamiento y exige el cumplimiento de determinados requisitos técnicos en las instalaciones.

Estos requisitos técnicos vienen a completar lo dispuesto en el Real Decreto 1383/2002, de 20 de diciembre, sobre gestión de vehículos al final de su vida útil en relación con el almacenamiento de los componentes extraídos de los vehículos, en particular los neumáticos fuera de uso.

Además, en aplicación del artículo 5.3.d) del Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero, se establece la prohibición de depósito en vertedero de neumáticos usados troceados a partir del 16 de julio de 2006. Se establece, además, la posibilidad de que la legislación de las comunidades autónomas pueda exigir a los solicitantes de las preceptivas autorizaciones la obligación de constituir un seguro de responsabilidad civil y una fianza en cuantía suficiente para, respectivamente, cubrir posibles daños y garantizar el cumplimiento de las obligaciones derivadas de las autorizaciones.

A los efectos de fomentar una mayor y mejor concienciación ciudadana en materia de prevención de residuos y, concretamente, de los neumáticos fuera de uso, se establece la obligación de especificar en las facturas de venta de los neumáticos nuevos la repercusión en su precio final de los costes de gestión del residuo a que den lugar esos neumáticos cuando se conviertan en neumáticos fuera de uso.

Por último, hay que destacar la colaboración del Ministerio de Medio Ambiente con las comunidades autónomas en la recopilación de la información y elaboración de las estadísticas sobre neumáticos y neumáticos fuera de uso. Se trata, con ello, de disponer de datos fiables para, entre otros fines, elaborar, revisar, ejecutar y realizar el seguimiento del Plan Nacional de Neumáticos Fuera de Uso y de los planes autonómicos de cuya integración éste resulta, así como verificar el grado de cumplimiento de sus objetivos ecológicos.

En su elaboración han sido consultados los agentes económicos y sociales interesados, las comunidades autónomas y el Consejo Asesor de Medio Ambiente. Este real decreto tiene la consideración de legislación básica sobre protección del medio ambiente, de conformidad con lo establecido en el artículo 149.1.23.^a de la Constitución.

En su virtud, a propuesta de los Ministros de Medio Ambiente y de Industria, Turismo y Comercio, de acuerdo con el Consejo de Estado y previa deliberación del Consejo de Ministros en su reunión del día 30 de diciembre de 2005,

DISPONGO :

Artículo 1. Objeto y ámbito de aplicación.

Este real decreto tiene por objeto prevenir la generación de neumáticos fuera de uso, establecer el régimen jurídico de su producción y gestión, y fomentar, por este orden, su reducción, reutilización, reciclado y otras formas de valorización, con la finalidad de proteger el medio ambiente.

Sin perjuicio de lo establecido en el artículo 7.2, quedan incluidos en el ámbito de aplicación de este real decreto los neumáticos puestos en el mercado nacional, con excepción de los neumáticos de bicicleta y aquellos cuyo diámetro exterior sea superior a mil cuatrocientos milímetros.

Artículo 2. *Definiciones.*

A los efectos de este real decreto se entiende por:

- a) Neumáticos fuera de uso: Los neumáticos que se han convertido en residuo de acuerdo con lo establecido en el artículo 3.a) de la Ley 10/1998, de 21 de abril.
- b) Productor de neumáticos: La persona física o jurídica que fabrique, importe o adquiera en otros estados miembros de la Unión Europea, neumáticos que sean puestos en el mercado nacional.

- c) Generador de neumáticos fuera de uso: La persona física o jurídica que, como consecuencia de su actividad empresarial o de cualquier otra actividad, genere neumáticos fuera de uso. Queda excluido de tal condición el usuario o propietario del vehículo que los utiliza.
- d) Poseedor: el generador de neumáticos fuera de uso o la persona física o jurídica que los tenga en su poder y no tenga la condición de gestor de neumáticos fuera de uso.
- e) Gestor de neumáticos fuera de uso: La persona física o jurídica que realice cualesquiera operaciones de gestión de neumáticos fuera de uso y que esté autorizada al efecto cuando corresponda.
- f) Gestión de neumáticos fuera de uso: Las actividades establecidas en el artículo 3.h) de la Ley 10/1998, de 21 de abril, referidas a los neumáticos fuera de uso.
- g) Recauchutado: Proceso que consiste, fundamentalmente, en sustituir por una nueva la banda de rodamiento del neumático usado, cuya carcasa aún conserva las condiciones suficientes para permitir su utilización, de acuerdo con la legislación y normas técnicas en vigor.
- h) Neumáticos de reposición: Los neumáticos que sus productores ponen en el mercado por primera vez para reemplazar a los neumáticos usados de los vehículos.
- i) Primera puesta en el mercado: La primera vez que el neumático es objeto de transmisión en el territorio nacional mediante un acto de enajenación debidamente documentado.
- j) Agentes económicos: Los productores o distribuidores de neumáticos, talleres de cambio y reparación de neumáticos, recauchutadores, productores de vehículos, centros autorizados de descontaminación de vehículos y gestores de neumáticos fuera de uso.
- k) Sistema integrado de gestión de neumáticos fuera de uso: El conjunto de relaciones, procedimientos, mecanismos y actuaciones que, previa autorización por las comunidades autónomas en cuyo ámbito territorial se implanten, y sujeto a supervisión por éstas, ponen en práctica los productores de neumáticos junto a otros agentes económicos interesados, mediante acuerdos voluntarios u otros instrumentos de responsabilidad compartida, con la finalidad de garantizar la correcta gestión de los neumáticos fuera de uso.

Para los restantes términos serán de aplicación las definiciones contenidas en la Ley 10/1998, de 21 de abril.

Artículo 3. Planes empresariales de prevención de neumáticos fuera de uso.

1. Los productores de neumáticos deberán elaborar y remitir a la comunidad autónoma en la que lleven a cabo su actividad un plan empresarial de prevención de neumáticos fuera de uso para minimizar las afecciones al medio ambiente que incluirá, al menos, la identificación de los mecanismos aplicables para alargar la

vida útil de sus productos y facilitar la reutilización, el reciclado y otras formas de valorización de los neumáticos fuera de uso. En el caso de importadores o adquirentes en otros estados miembros de la Unión Europea, el plan podrá incorporar tanto las medidas de prevención adoptadas por la empresa fabricante como las derivadas de sus propios criterios comerciales.

2. Los planes empresariales de prevención a los que se refiere el apartado anterior deberán elaborarse en el plazo de dieciocho meses, a partir de la entrada en vigor de este real decreto y posteriormente se renovarán cada cuatro años.

3. Las medidas incluidas en los planes empresariales de prevención establecidos en este artículo podrán ejecutarse mediante acuerdos voluntarios autorizados por las comunidades autónomas o mediante convenios de colaboración suscritos entre las citadas Administraciones y los productores de neumáticos.

3. Los planes empresariales de prevención de neumáticos fuera de uso podrán elaborarse a través de los sistemas integrados de gestión que se constituyan en aplicación de este real decreto, de acuerdo con lo que se establece a continuación:

a) Los productores de neumáticos en cuyo nombre el sistema presenta el plan de prevención deberán estar identificados. Dichos productores de neumáticos quedarán obligados individualmente al cumplimiento de las medidas recogidas en el citado plan.

b) La entidad gestora del sistema al que se refiere el artículo 8 será responsable del seguimiento de estos planes empresariales de prevención, si bien la ejecución y responsabilidad última de su cumplimiento corresponderá en todo caso a cada uno de los productores de neumáticos.

c) Una vez aprobados los mencionados planes empresariales, serán considerados como parte de los mecanismos de comprobación del cumplimiento del objetivo de prevención mencionado en el artículo 1.

Artículo 4. Obligaciones del productor de neumáticos.

1. El productor de neumáticos está obligado individualmente a recibir los neumáticos fuera de uso, hasta la cantidad puesta por él en el mercado nacional de reposición, bien porque le sean entregados por los generadores o por los poseedores de éstos, bien porque sean recogidos por él mismo. Asimismo garantizará que todos estos neumáticos fuera de uso se gestionan debidamente, de conformidad con el principio de jerarquía recogido en el artículo 1.1 de la Ley 10/1998, de 21 de abril.
2. El productor de neumáticos garantizará que se alcanzan, como mínimo, los objetivos ecológicos que se establecen en el Plan Nacional de Neumáticos Fuera de Uso 2001-2006 y en sus sucesivas revisiones.
3. Los productores de neumáticos deberán cumplir las obligaciones establecidas en este artículo, bien realizando directamente la gestión de los neumáticos fuera de uso

derivados de los neumáticos que hayan puesto en el mercado nacional de reposición, o entregándolos a gestores autorizados de neumáticos fuera de uso, bien participando en un sistema integrado de gestión, según el artículo 8, bien contribuyendo económicamente a los sistemas públicos de gestión de neumáticos fuera de uso, en medida tal que cubran los costos atribuibles a la gestión de los mismos.

4. En los casos en que los productores de neumáticos realicen directamente las actividades de gestión de los neumáticos fuera de uso, deberán cumplir las obligaciones que se establecen para los gestores de neumáticos realicen directamente las actividades de gestión de los neumáticos fuera de uso, deberán cumplir las obligaciones que se establecen para los gestores de neumáticos fuera de uso en el artículo 6.
5. Los productores de neumáticos podrán cumplir las obligaciones establecidas en este real decreto participando, por sí mismos o junto a otros agentes económicos interesados, en sistemas integrados de gestión de los neumáticos comercializados por ellos, mediante los que se garantice la recogida de los neumáticos fuera de uso y su correcta gestión.

Artículo 5. Obligaciones de los generadores y poseedores de neumáticos fuera de uso.

1. Los generadores de neumáticos fuera de uso deberán hacerse cargo de aquellos que generen como consecuencia de la prestación de un servicio dentro del marco de sus actividades.
2. Los generadores y poseedores de neumáticos fuera de uso están obligados a entregarlos al productor de neumáticos o a un centro autorizado o gestor, a los efectos de lo establecido en el artículo 4, a menos que procedan a gestionarlos por sí mismos, en cuyo caso deberán cumplir las obligaciones establecidas en el artículo 6 para los gestores de neumáticos fuera de uso. Quedan excluidos de estas obligaciones los generadores y los poseedores de neumáticos fuera de uso que los generen en sus propias instalaciones y los entreguen por sus propios medios a un gestor de neumáticos fuera de uso.

Artículo 6. Obligaciones de los gestores de neumáticos fuera de uso.

1. Los titulares de actividades de gestión de neumáticos fuera de uso distintas a la valorización o eliminación, deberán notificarlo al órgano competente en materia medioambiental de la correspondiente comunidad autónoma, quedando registradas

dichas actividades en la forma que a tal efecto establezca la misma. No obstante, las comunidades autónomas podrán someter a autorización dichas actividades.

2. Los gestores de neumáticos fuera de uso que desarrollen actividades de valorización o eliminación solicitarán autorización del órgano competente en materia medioambiental de la correspondiente comunidad autónoma, según lo previsto en el artículo 13 de la Ley 10/1998, de 21 de abril. Asimismo llevarán un registro documental de la actividad en el que figuren la cantidad y peso de los neumáticos gestionados y, según proceda en cada caso, con indicación de las categorías, origen y destino, porcentajes de los neumáticos destinados al recauchutado, y de los neumáticos fuera de uso destinados a reciclado u otras formas de valorización, medios de transporte y métodos empleados para el reciclado u otras formas de valorización.
3. En los términos previstos en la legislación de las comunidades autónomas, se podrá requerir la suscripción de un seguro u otra garantía financiera equivalente, para cubrir las indemnizaciones de los posibles daños que se puedan causar al medio ambiente, a las personas o a las cosas. Asimismo se podrá exigir la constitución de una fianza en cuantía suficiente para garantizar el cumplimiento, frente a la Administración, de las obligaciones derivadas de las autorizaciones y del propio desarrollo de la actividad autorizada.

Artículo 7. Almacenamiento y eliminación de neumáticos fuera de uso.

1. En todo caso el almacenamiento de neumáticos fuera de uso se llevará a cabo en condiciones de seguridad y salubridad adecuadas y en instalaciones que cumplan, como mínimo, las condiciones técnicas establecidas en el Anexo. El almacenamiento de los neumáticos fuera de uso en las instalaciones de sus generadores o poseedores no podrá superar un periodo de tiempo de un año ni cantidades que excedan de treinta toneladas.

El almacenamiento de los neumáticos fuera de uso en las instalaciones de los gestores no podrá superar el plazo de seis meses ni una cantidad de treinta toneladas cuando su destino final sea la eliminación; en el caso de que su destino final sea la valorización ese plazo de almacenamiento no podrá ser superior a un año y la cantidad almacenada no excederá de la mitad de la capacidad anual autorizada de tratamiento.

Las comunidades autónomas podrán exigir a los titulares de actividades de almacenamiento temporal de neumáticos fuera de uso que acrediten de modo fehaciente que dichos neumáticos los reciben o entregan para su valorización o eliminación.

2. De conformidad con el artículo 12.2 de la Ley 10/1998, de 21 de abril, queda prohibido el abandono, vertido o eliminación incontrolada de neumáticos fuera de uso en todo el territorio nacional. Asimismo, de conformidad con la legislación vigente se prohíbe el depósito en vertedero BOE núm. 2 Martes 3 enero 2006 355 de neumáticos enteros, con exclusión de los neumáticos utilizados como elementos de protección en los propios vertederos. No obstante, se podrán admitir en los vertederos los neumáticos de bicicleta y los neumáticos cuyo diámetro sea superior a mil cuatrocientos milímetros.

Artículo 8. Sistemas integrados de gestión de neumáticos fuera de uso.

1. Los sistemas integrados de gestión garantizarán la recogida de los neumáticos fuera de uso y su correcta gestión. La gestión del sistema se llevará a cabo a través de una entidad gestora que ha de tener personalidad jurídica propia y carecer de ánimo de lucro.
2. Los sistemas integrados de gestión de neumáticos fuera de uso deberán ser autorizados por las comunidades autónomas en cuyo territorio vayan a desarrollar su actividad. Las solicitudes de autorización de los sistemas integrados de gestión contendrán, al menos, las siguientes determinaciones:
 - a) Denominación del sistema integrado de gestión para el que se solicita la autorización.
 - b) Identificación y domicilio de la entidad, a la que se atribuirá la gestión del sistema.
 - c) Identificación de los agentes económicos que constituyen el sistema integrado de gestión y de la forma en que podrán adherirse al mismo otros agentes económicos en el futuro.
 - d) Delimitación territorial del sistema integrado de gestión.
 - e) Descripción del sistema de recogida que se pretende implantar y del destino que se dará a los neumáticos fuera de uso recogidos, con indicación de los porcentajes previstos de reutilización, reciclado y otras formas de valorización.
 - f) Mecanismos de seguimiento, control de funcionamiento y verificación del grado de cumplimiento de los porcentajes a los que se refiere el párrafo anterior.
 - g) Identificación de los gestores autorizados que realizarán las operaciones de gestión de los neumáticos fuera de uso durante el periodo de vigencia de las respectivas autorizaciones.
 - h) Mecanismos de financiación del sistema integrado de gestión.
 - i) Participación de cada agente económico en el sistema integrado de gestión.
 - j) Procedimiento de recogida de datos y suministro de información a la administración que concede la autorización.

3. Las autorizaciones de los sistemas integrados de gestión de neumáticos fuera de uso tendrán carácter temporal y se concederán por un periodo de cinco años y podrán ser renovadas de forma sucesiva por idéntico periodo de tiempo.

Artículo 9. Financiación de los sistemas integrados de gestión.

1. Los sistemas integrados de gestión de neumáticos fuera de uso se financiarán mediante la aportación por los productores de neumáticos de una cantidad acordada por la entidad a la que se asigne la gestión del sistema, por cada neumático de reposición puesto por primera vez en el mercado nacional.

2. La entidad gestora del sistema integrado de gestión se financiará en cuantía suficiente para garantizar la correcta gestión de los neumáticos fuera de uso, con las contribuciones de los productores de neumáticos que participen en ella. Las contribuciones serán, en cada ejercicio económico, proporcionales a los neumáticos puestos por cada uno de ellos en el mercado nacional de reposición.

3. A los efectos de facilitar el control y seguimiento de la financiación del sistema integrado de gestión y garantizar su máxima transparencia y trazabilidad, los productores de neumáticos, en la puesta en el mercado de sus productos, deberán identificar y declarar la contribución al sistema por unidad de cada categoría de neumáticos.

En cualquier caso, cuando el importe de la contribución al sistema integrado de gestión no esté identificado, se presumirá, salvo prueba en contrario, que la aportación económica que corresponda por los neumáticos puestos en el mercado, no ha sido satisfecha.

4. Los productores de neumáticos facilitarán las actuaciones que lleve a cabo el sistema integrado de gestión para comprobar la cantidad y categoría de los neumáticos puestos en el mercado a través de dicho sistema.

Los sistemas integrados de gestión deberán respetar los principios de confidencialidad mercantil en relación con cualquier información que conozcan como consecuencia de las actuaciones señaladas en el párrafo anterior.

Artículo 10. Información a las Administraciones Públicas.

1. Los agentes económicos que se señalan a continuación informarán de acuerdo con las siguientes normas:

a) Los productores de neumáticos que no participen en un sistema integrado de gestión comunicarán, antes del 1 de mayo de cada año, al órgano competente de la

comunidad autónoma en la que pongan neumáticos en el mercado por primera vez y referidos al año anterior, su cantidad total, peso y tipo, a cuyo fin aportarán los datos estadísticos fehacientes que corresponda o un cálculo estimativo deducido de la cantidad total de neumáticos puestos en el mercado nacional. En ambos casos se deberán tener en cuenta los neumáticos importados o adquiridos en otros países de la Unión Europea. Asimismo informarán de la cantidad total, peso y tipo de neumáticos recogidos y el destino de los mismos, identificando las operaciones de gestión.

Un resumen de esta información será hecho público por los productores de neumáticos en el plazo indicado. La información será clara e inteligible.

b) Los productores de neumáticos que participen en un sistema integrado de gestión, remitirán a la entidad gestora del sistema, antes del 1 de marzo del año siguiente al que estén referidos los datos, las cantidades de neumáticos que cada uno de ellos ha puesto en el mercado en el año anterior.

c) Los gestores de neumáticos fuera de uso, en el primer trimestre de cada año, remitirán a las comunidades autónomas en las que realicen sus actividades un informe resumen en el que figuren, al menos, los datos del registro documental al que se refiere el artículo 6.2 en relación con las cantidades de neumáticos fuera de uso y de los materiales procedentes de éstos que hayan gestionado en el año anterior. Tal información podrá proporcionarse directamente o a través de las entidades gestoras, cuando se trate de sistemas integrados de gestión.

d) Igualmente, los agentes que hayan realizado las operaciones de gestión de los neumáticos fuera de uso informarán a la entidad gestora sobre la cantidad gestionada para elaborar los correspondientes estudios estadísticos destinados a las Administraciones.

e) Las entidades gestoras de los sistemas integrados de gestión remitirán, antes del 1 de mayo, a los órganos competentes de las comunidades autónomas que hayan autorizado el sistema integrado de gestión la información recibida de los productores a la que se refiere el apartado b) de este artículo. 356 Martes 3 enero 2006 BOE núm. 2

f) Asimismo las entidades gestoras de los sistemas integrados de gestión deberán elaborar, con carácter anual, antes del 1 de mayo de cada año, una memoria de actividades del ejercicio anterior en la que se detalle, al menos, las cantidades y porcentajes de neumáticos recauchutados y neumáticos fuera de uso reciclados y valorizados, así como el resumen de la información que se remita a las comunidades autónomas en las que se haya autorizado su actuación. Esta memoria será remitida a la Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental del

Ministerio de Medio Ambiente a fin de que pueda cumplir las obligaciones de suministro de información a la Comisión Europea. Un resumen de esta información será hecho público por las mencionadas entidades gestoras en el plazo indicado. La información será clara e inteligible.

2. Para dar cumplimiento a las obligaciones de suministro de información a la Comisión Europea, las comunidades autónomas remitirán al Ministerio de Medio Ambiente, antes del 1 de julio de cada año, un informe resumen en el que figuren, al menos, el número y peso de los neumáticos gestionados en el año anterior con indicación de las categorías así como los porcentajes destinados al recauchutado y otras formas de reciclado y valorización.

Artículo 11. Régimen sancionador.

Las infracciones cometidas contra lo dispuesto en este real decreto estarán sometidas al régimen sancionador regulado en la Ley 10/1998, de 21 de abril. Disposición adicional primera. *Relaciones con otros Sistemas Organizados de Gestión.*

Los neumáticos fuera de uso generados como consecuencia del tratamiento de los vehículos al final de su vida útil, están sujetos a lo establecido en el Real Decreto 1383/2002, de 20 de diciembre, sobre gestión de vehículos al final de su vida útil. No obstante, cuando de conformidad con lo establecido en el citado real decreto, la recogida de vehículos se lleve a cabo mediante un sistema integrado de gestión, podrán establecerse acuerdos entre las entidades que gestionen los sistemas correspondientes, para determinar las actuaciones que vayan a desarrollar cada uno de ellos y sus respectivas obligaciones, para la correcta gestión de los neumáticos fuera de uso.

Disposición adicional segunda. Fomento de la utilización en la contratación pública de los materiales procedentes del reciclado de neumáticos fuera de uso.

En el marco de la contratación pública, las Administraciones Públicas promoverán la prevención de neumáticos fuera de uso impulsando el recauchutado de neumáticos de los vehículos de titularidad pública, cuando ello sea técnicamente posible.

Asimismo promoverán la utilización de materiales reciclados de neumáticos fuera de uso y la de productos fabricados con materiales reciclados procedentes de dichos residuos siempre que cumplan las especificaciones técnicas requeridas.

Disposición adicional tercera. *Estadísticas sobre neumáticos.*

El Ministerio de Medio Ambiente colaborará con las comunidades autónomas para la implantación en cada una de ellas de sistemas de recogida de información sobre neumáticos y neumáticos fuera de uso, al objeto de la elaboración de bases de datos homogéneas que, a su vez, faciliten la correcta elaboración, revisión, ejecución, y seguimiento del Plan Nacional de Neumáticos Fuera de Uso y de los correspondientes planes autonómicos.

A estos efectos, los sistemas estadísticos que se establezcan deberán permitir, en particular, la comprobación de que se han alcanzado los objetivos ecológicos, cualitativos y cuantitativos, establecidos en los citados planes.

Disposición adicional cuarta. Información sobre la repercusión en el precio de los neumáticos de reposición de los costes de gestión del residuo cuando se conviertan en neumáticos fuera de uso.

En la factura de venta al consumidor o usuario final del neumático de reposición se especificará la repercusión que tenga en su precio el coste económico de la gestión del residuo al que éste dará lugar cuando se convierta en neumático fuera de uso.

Disposición transitoria única. *Sobre los neumáticos fuera de uso preexistentes.*

Los poseedores de neumáticos fuera de uso generados con anterioridad a la fecha de entrada en vigor de este real decreto deberán adoptar, por sí mismos, las medidas necesarias para garantizar su correcta gestión ambiental. Con este fin, lo establecido sobre dicha gestión y el principio de jerarquía en el artículo 4.1 será de aplicación a estos poseedores de neumáticos fuera de uso preexistentes.

Disposición final primera. *Título competencial.*

Este real decreto se dicta al amparo de lo dispuesto en el artículo 149.1.23.^a de la Constitución, que atribuye al Estado la competencia sobre legislación básica sobre protección del medio ambiente.

Disposición final segunda. *Habilitación para el desarrollo reglamentario.*

Se habilita a los Ministros de Medio Ambiente y de Industria, Turismo y Comercio para dictar, en el ámbito de sus competencias, cuantas disposiciones sean necesarias para la aplicación y el desarrollo de este real decreto.

Disposición final tercera. *Entrada en vigor.*

1. El presente real decreto entrará en vigor el día siguiente al de su publicación en el Boletín Oficial del Estado.

2. Las obligaciones establecidas en los artículos 4.5 y 8 serán exigibles cuando las comunidades autónomas hayan autorizado los sistemas integrados de gestión de neumáticos fuera de uso y, en todo caso, doce meses después de la entrada en vigor de este real decreto. Este mismo plazo será exigible a los productores de neumáticos que se acojan a lo establecido en el artículo 4.4.

3. A partir del 16 de julio de 2006, se prohíbe el depósito en vertedero de neumáticos troceados.

Dado en Madrid, el 30 de diciembre de 2005.

JUAN CARLOS R.

La Vicepresidenta Primera del Gobierno
y Ministra de la Presidencia,

MARÍA TERESA FERNÁNDEZ DE LA VEGA SANZ

BOE núm. 2 Martes 3 enero 2006 357

6.7. Condiciones técnicas de las instalaciones de almacenamiento de neumáticos fuera de uso (NFU).

Las instalaciones de almacenamiento de neumáticos fuera de uso cumplirán, como mínimo, las condiciones y requisitos técnicos que se citan a continuación:

1. Ubicación:

La instalación estará situada a una distancia respecto a zonas forestales o herbáceas u otra instalación industrial que proporcione suficiente seguridad frente a la propagación de incendios, sin perjuicio del cumplimiento de las distancias exigidas por otras disposiciones vigentes.

2. Condiciones de admisión:

- a) Solo podrán almacenarse neumáticos fuera de uso que no estén mezclados con otros residuos o materiales.
- b) Los neumáticos podrán almacenarse enteros o reducidos a trozos o gránulos o polvo.

3. Condiciones de almacenamiento:

- a) La instalación será de acceso restringido y, por lo tanto, estará vallada o cerrada en todo su perímetro. La zona destinada específicamente al almacenamiento estará aislada de las demás dependencias de la instalación, si las hubiera.
- b) La instalación estará dotada de accesos adecuados para permitir la circulación de vehículos pesados.
- c) Estará protegida de las acciones desfavorables exteriores de modo que esté impedida la dispersión de los neumáticos en cualquiera de las formas en las que estén almacenados, es decir, enteros, troceados o reducidos a gránulos o polvo, o el anidamiento de insectos o roedores.
- d) Estará dividida en calles o viales transitables que permitan circular y actuar desde ellos y aislar las zonas en las que se origine algún incidente o accidente.
- e) El suelo de la zona de almacenamiento, accesos y viales estará, al menos, debidamente compactado y acondicionado para realizar su función específica en las debidas condiciones de seguridad y dotado de un sistema de recogida de aguas superficiales.
- f) La altura máxima de los apilamientos de los neumáticos enteros almacenados en pilas libres, será de tres metros (3 m) y de seis metros (6 m) si están almacenados en silos, y estarán dispuestos de forma segura para evitar en lo posible los daños a las personas o a la instalación y sus equipos por su desprendimiento.
- g) La zona específica de almacenamiento de los neumáticos enteros estará compartimentada en celdas o módulos independientes con una capacidad máxima de cada una de ellas de mil metros cúbicos (1.000 m³) para evitar la propagación del fuego en caso de

incendio y con viales internos que permitan el acceso de los medios mecánicos y de extinción.

h) El titular de la instalación es responsable de los riesgos inducidos por aquella, entre los que, al menos, estarán incluidos los de incendio y vandalismo.

i) La instalación dispondrá de las medidas de prevención de los riesgos de incendio correspondientes según lo establecido en la normativa en vigor sobre protección de incendios, así como de las medidas de seguridad, autoprotección y plan de emergencia interior para la prevención de riesgos, alarma, evacuación y socorro.

6.8 Normativa de la UEFA

SUPERFICIE DE JUEGO

Son aptas las superficies de juego de hierba natural, hierba artificial y de tierra. En competiciones internacionales y nacionales la superficie de juego será de hierba natural, no obstante podrá ser de hierba artificial en competiciones, cuando así lo autorice la Real Federación Española de Fútbol o la Organización Deportiva correspondiente. En competiciones regionales, de aficionados y juveniles la superficie de juego será preferentemente de hierba natural y podrá ser de hierba artificial cuando así lo autorice la Real Federación Española de Fútbol o la Organización Deportiva correspondiente.

La superficie de juego será plana con ligera pendiente y drenaje suficiente para evacuación del agua de lluvia, será lisa, exenta de hoyos e irregularidades, blanda y no abrasiva.

7a) Superficies de juego de hierba natural: Las superficies de juego de hierba natural, dependiendo del ámbito de la actividad deportiva y de la intensidad de uso, se clasifican, de conformidad con UNE 41959-IN “Superficies deportivas de hierba natural” en los grados siguientes:

Grado de las superficies deportivas de hierba natural (UNE 41959-IN)		Intensidad de uso		
		Baja	Media	Alta
Ámbito	Local, Recreativo	BÁSICO	BÁSICO	MEDIO-ALTO
	Regional	BÁSICO-MEDIO	MEDIO	ALTO
	Nacional Internacional	ALTO	ALTO	ALTO

Tabla 1: Condiciones de uso

Según el grado que le corresponda, las superficies de juego de hierba natural deberán cumplir los requisitos que se indican en la siguiente tabla, según UNE 41959-1IN “Superficies deportivas de hierba natural” a la entrega del campo una vez construido y es recomendable que se mantengan las mismas características mediante la conservación y el mantenimiento oportuno:

Superficies deportivas de hierba natural (UNE 41959-in)			
Propiedad / requisito	grado		
	alto	medio	básico
Altura de hierba (mm)	15-35	20-50	20-60
Espesor de fieltro (mm)	≤ 10 (15)	≤ 10 (15)	≤ 10 (15)
Cubierta vegetal viva (%)	≥ 95	≥ 90	≥ 85
Plagas y enfermedades (%)	≤ 2	≤ 3	≤ 4
Uniformidad / Planeidad En una distancia de 3m (mm)	≤ 12	≤ 18	≤ 25
Infiltración / Drenaje (mm/h)	≥ 50	≥ 20	≥ 10
Bote del balón (%)	25-45	20-50	15-55
Rodadura del balón (m)	5-12	3-12	2-14
Dureza (g)	65-120	55-140	35-150
Tracción (Nm)	≥ 45	≥ 40	≥ 35
Pendientes transversales máximas (%)	≤ 1	≤ 1	≤ 1

Tabla 2: Condiciones de las superficies

Para las superficies de hierba natural se dispondrá un sistema de riego, perimetral, preferiblemente automático y una red de drenaje. El sistema de riego automático cumplirá el Informe UNE 41952-2 IN “Sistemas de riego automático en superficies de hierba natural para fútbol y rugby”

7b) Superficies de juego de hierba artificial: Las superficies de hierba artificial apenas necesitan labores de conservación y mantenimiento y no tienen

límites en cuanto al nº de horas de uso como ocurre en las de hierba natural, son por tanto idóneas para campos de entrenamiento y con un grado intenso de utilización.

Las superficies de juego de hierba artificial pueden ser de alguno de los dos tipos que se indican en la tabla siguiente:

hierba artificial futbol	Relleno	Altura de pelo (mm)	Tipo de fibra	Altura de relleno (%)
	Arena	25 - 35	Fibrilada / Monofilamento	70 - 90
	Arena + caucho	50 - 60		60 - 80

Tabla 3: Condiciones de instalación

Las superficies de hierba artificial con relleno de arena deben colocarse sobre una base elástica para una buena absorción de impactos, las superficies de hierba artificial con relleno de arena y gránulos de caucho pueden no incluir la capa elástica siempre que el relleno de gránulos de caucho le proporcione los niveles de absorción de impactos que se indican en la tabla de requisitos.

Las superficies de hierba artificial con relleno de arena y gránulos de caucho están obteniendo una gran difusión debido a sus buenas características deportivas.

La construcción de la superficie de hierba artificial requiere previamente la compactación del terreno de base, la aportación de capa de zahorras compactadas, capa de aglomerado asfáltico con una correcta planimetría y con pendientes hacia las canaletas perimetrales de recogida de agua, la base elástica y por último la superficie de hierba artificial con el relleno.

Las superficies de juego de hierba artificial cumplirán los siguientes requisitos de acuerdo con UNE 41958 IN “Pavimentos deportivos”:

REQUISITOS SUPERFICIES HIERBA ARTIFICIAL (UNE 41958 IN)		
Absorción impactos (Reducción de fuerza)	RF \geq 20%	Ámbito local, recreativo, escolar
	RF \geq 35%	Ámbito regional
	RF \geq 50%	Competiciones ámbito internacional y nacional
Planeidad	Diferencias de nivel inferiores a 3 mm medidos con regla de 3 m (1/1000)	
Bote del balón (%)	80% \geq B \geq 35%	
Drenaje (mm/h)	Coeficiente de infiltración > 50	
Pendientes transversales máximas (%)	≤ 1	

Tabla 4: Requisitos de hierba artificial

6.8.1. Cumplimiento de la UEFA

NOTIGRAS.- El denominado como granulado de caucho ecológico SBR, obtenido del reciclaje por trituración de neumáticos usados, es una solución saludable e inocua que ofrece enormes posibilidades como relleno de instalaciones de césped artificial como un campo de fútbol. Estas cualidades han sido acreditadas, una vez más, por un reciente estudio elaborado para la firma POLIGRAS IBÉRICA (especializada en la fabricación e instalación de césped sintético) por el Instituto de Biomecánica de Valencia (IBV) y la consultora Applus Medio Ambiente. La investigación viene a corroborar que se trata de un material totalmente inerte y por ello no contaminante y respetuoso con la naturaleza y la salud humana.

Para llegar a estas conclusiones, los autores del estudio han realizado diferentes prácticas de laboratorio y ensayos científicos empleando como banco de pruebas un campo de fútbol de hierba artificial ubicado en la provincia de Alicante. Para ello ha sido necesario analizar de forma exhaustiva tanto la composición química del caucho reciclado como su comportamiento con el entorno, utilizando como base la legislación nacional y europea vigente o en proyecto, así como los documentos normativos publicados por agencias internacionales reconocidas.

En concreto, la investigación ha tenido como objetivo conocer la afección del caucho SBR (estireno butadieno rubber, en sus siglas en inglés) proviene del reciclado de neumáticos fuera de uso sobre tres aspectos generales: el aire que se respira en el campo de juego, el suelo de la instalación deportiva y la salud humana.

En el primer caso, se trató de evaluar la calidad del aire (inmisión) del terreno de hierba sintética empleado para la investigación, para lo cual se colocaron seis sensores atmosféricos (cuatro en los córners, uno en el centro y otro en el exterior de la instalación). A pesar de que el ensayo se realizó en pleno mes de agosto, que es cuando hay más emisiones por el efecto del calor, los resultados fueron negativos y ninguno de los medidores detectó elementos contaminantes. Los niveles de sustancias como hidrocarburos poliaromáticos, compuestos orgánicos volátiles o de sulfuro de hidrogeno eran los correctos.

Como ejemplo de la rotundidad de los análisis, cabe destacar que la normativa marca como límite máximo 5 miligramos de benceno por metro cúbico, a una enorme distancia de las cantidades detectadas, que en todos los casos son inferiores a 0,38 miligramos. Además, el principal origen de estos registros radica en las emisiones de los vehículos.

Respecto a la afección al suelo del SBR, el ensayo efectuado volvió a confirmar que no existe contaminación sobre el medio natural físico, con resultados muy por debajo de los rangos permitidos por la UEFA y la legislación española sobre aguas residuales.

Por últimos, el tercer objetivo del estudio arrojó también conclusiones contundentes que hacen del SBR un elemento inocuo para la salud humana. Así, los resultados de la analítica determinan que se trata de un producto no irritante y no inflamable, que carece de agentes oxidantes que lo hagan combustible. Tampoco provoca irritabilidad o toxicidad dérmica u oral, según los experimentos hechos con roedores. En esta misma línea, los test sobre carcinogénesis (riesgo de cáncer) y toxicidad para la reproducción arrojan valores rotundamente negativos, al igual que el análisis de sulfuros.

Para conocer la composición del SBR se empleó una muestra de dicho campo de fútbol. Aunque se reconoció la presencia de sustancias como el cobalto, el benceno, el cobre o el zinc, éstas se encuentran en cantidades ínfimas similares a cualquier otro producto y por tanto no revisten ninguna importancia. En definitiva, el caucho reciclado “no induce peligro alguno sobre la salud humana y el medio ambiente”, concluyen los autores del informe (Ver tabla "Resultados Analíticos" en formato PDF al final del artículo).

Las garantías del estudio suponen un apoyo más en la apuesta que la FIFA y la UEFA han hecho en los últimos años por el césped artificial. Ambas federaciones de fútbol han desarrollado en los últimos años múltiples estudios que respaldan asimismo las propiedades de este material al igual que el carácter saludable del granulado de caucho SBR, presente en el 90% de los campos de hierba sintética que hay en el mundo.

En la búsqueda de una mejor utilización de los recursos existentes, la empresa POLIGRAS trabaja en la actualidad en otros proyectos de investigación destinados a lograr el menor impacto posible sobre el medio ambiente y garantizar la calidad y durabilidad de sus productos.

Aunque el público en general desconoce el uso deportivo que se le puede dar a los neumáticos usados, lo cierto es que una vez triturados se utilizan en la industria del césped artificial para el relleno de las superficies de juego. La experiencia de los años ha confirmado que las prestaciones del llamado SBR (caucho granulado neumático) son idóneas para la práctica deportiva, ya que aporta elasticidad y confort a los terrenos deportivos.

En este ámbito, la firma POLIGRAS ha sido pionera en la experimentación con este material. El césped artificial de última generación de POLIGRAS incorpora el caucho SBR. Este componente ha sido especialmente valorado por los usuarios de las cientos de instalaciones creadas por POLIGRAS, pues consideran que este granulado consigue dar unas condiciones biomecánicas similares a las de la hierba natural.

En esta línea de investigación se encuadra el estudio independiente que encargó esta empresa española al prestigioso instituto valenciano y la consultora Applus.

.NOTIGRAS.- Junio de 2007

7. Bibliografía

- [1] Dean, John A.. *The Analytical Chemistry Handbook*. New York: McGraw Hill (publicado el 1995)
- [2] Skoog, Douglas A., F. James Holler and Timothy Nieman.. *Principles of Instrumental Analysis* (Fifth Edition edición). New York (publicado el 1998).
- [3] Pungor, Erno. *A Practical Guide to Instrumental Analysis*. Florida: Boca Raton (publicado el 1995).
- [4] Martín-Gil J., Martín-Gil F.J, De Andrés-Santos A.I., Barrio-Arredondo M.T., Ramos-Sánchez M.C. y Chebib-Abuchala N. (1995). *Thermal behaviour of medical grade silicone oils*. J. Anal. Appl. Pyrol.
- [5] De Andrés-Santos A.I., Velasco-Martín A., Hernández-Velasco E., Martín-Gil J. y Martín-Gil F.J.. *Thermal behaviour of aqueous solutions of sodium hyaluronate from different commercial sources*. Thermochim. Acta (publicado el 1994).
- [6] Ramos-Sánchez M.C., Barrio-Arredondo M.T., De Andrés-Santos M.I., Martín-Gil J. y Martín-Gil F.J. (1995). *Thermal analysis of aqueous solutions of heparins*. Thermochim. Acta.
- [7] Treolar, L.G.R. "The Physics of Rubber Elasticity" Oxford University Press. Año 2005
- [8] _Martín-Gil F.J., Leal J.A., Gómez-Miranda B., Martín-Gil J., Prieto A. y Ramos Sánchez M.C. (1992). Low temperatures thermal behaviour of chitins and chitin glucans. Thermochim. Acta. pp. 211, 241-254.
- [9] Ramos-Sánchez M.C., Martín-Gil J., Barrio-Arredondo M.T. y Martín-Gil F.J. (1999). *Water of hydration and crosslinking in live and dead cells*. Thermochim. Acta. pp. 325, 19-24.
- [10] Rey F.J., Chamorro O., Martín-Gil F.J. y Martín-Gil J. (1993). *Characterization of fatty acid methyl esters by thermal analysis*. J. Therm. Anal. Cal. pp. 40, 463-473.
- [11] Sánchez-Valiente M., Martín-Gil F.J, Martín-Gil J., Siguenza A.F. y Miguel J.L. (1992). *DSC study of a metabolic pathway (biosynthesis of pineal indoles)*. Thermochim.
- [12] Ramos-Sánchez M.C., Rodríguez-Torres A., Leal-Ojeda A., Martín-Gil F.J. y Martín-Gil J. (1991). *Thermolytical techniques to characterize fungal polysaccharides and bacterial lipopolysaccharides*. Biotechnol.
- [13] Rodríguez-Torres A., Ramos-Sánchez M.C., Orduña-Domingo A., Martín-Gil F.J. y Martín-Gil J. (1993). *Differential scanning calorimetry investigations on LPS and free Lipids A of the bacterial cell wall*. Res. Microbiol. pp. 144, 729-740.

- [14]Elastomers. Volumen I. Autor Jürgen E.K. Schawe. Año 2002
- [15] AFAMOUR ISBN 978-84-614-7273-4;Guia de pavimentos continuos de caucho, Año 2011
- [16] Revista Iberoamericana de Polímeros, Volumen 9(3), Caribay Urbina de Navarro. Mayo de 2008
- [17] “Orden circular 5bis/2002 sobre las condiciones para la adición de polvo de neumático usados en las mezclas bituminosas”. Jornadas sobre utilización de neumáticos fuera de uso en carreteras 2002. Anejo2.
- [18]Cimtan; Valorizacion material y energética de neumáticos fuera de uso: Año 2007
- [19] Smith WF. Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales. 2ª ed. McGraw-Hill, 1992.
- [20] Autores varios. Manual de empleo de caucho de NFU en mezclas bituminosas. Centro de Publicaciones. Secretaría General Técnica. Ministerio de Fomento, 2007.
- [21].La razon. Neumaticos usados para la protección de guardarrail. Año 2012
- [22] Hernandez-Olivares F, Barluenga G, Bollati M, Witoszek B. Static and dynamic behaviour of The European Tyre Recycling Association. “Introduction to tyre recycling: 2006”
- [23]Elastomeros. Volumen II. Autor. Jürgen E.K. Schawe. June 2002
- [24]Plastics Additives Handbook (5th Edition)- Edited by Dr. Hans Zweifel: Año 2005
- [25] BOE de fecha 5 de junio de 2001, nº. 127.
- [26] NOTIGRAS.- Junio de 2007
- [27]Bushman, B.S.; Scholte, A.A.; Cornish, K.; Scott, D.J.; Brichta, J.L.K Vederas, J.C.; Ochoa, O.; Michelmores, R.W.; Shintani, D.K. y Knapp, S.J. “Identification and comparison of natural rubber from two *Lactuca* species” Phytochemistry 67 (2006).
- [28]Toki, S.; Burger, C.; Hsiao, B.S.; Amnuaypornsi, S.; Sakdapipanich, J. y Tanaka, Y. “Multi-Scaled microstructures in natural rubber characterized by Synchrotron X-Ray Scattering and Optical Microscopy” J Polym Sci Part B: Polym Phys 46 (2008).
- [29] Mallon, P.E. y McGill, W.J. “Polyisoprene, Poly(styrene-cobutadiene), and Their Blends. I. Vulcanization Reactions with Tetramethylthiuram Disulfide/Sulfur” J Appl. Polym. Sci. 74 (1999).